# ZEITSCHRIFT

FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH, OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

# ABTEILUNG B

# CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MÄTERIE

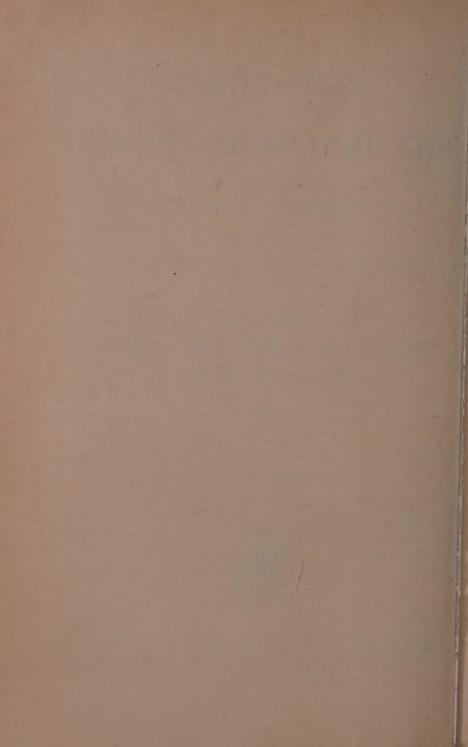
BAND 46

MIT 124 ABBILDUNGEN IM TEXT



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT BECKER & ERLER KOM. GES. LEIPZIG 1940

PRINTED IN GERMANY



# Inhalt von Band 46.

#### Heft 1.

Ausgegeben im April 1940.	Seite
${\it K. Clusius}$ und ${\it K. Weigand}$ , Die Schmelzkurven der Gase ${\it A. Kr, X. CH_4, CH_3D}$ ,	
CD <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , COS und PH <sub>3</sub> bis 200 Atm. Druck. Der Volumen-	1
sprung beim Schmelzen. (Mit 6 Abbildungen im Text)	1
H. Dunken, Über instabile Grenzflächenlösungen. (Mit 1 Abbildung im Text)	38
A. Smits, Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. III. Das Auftreten von zwei flüssigen Phasen. (Mit 14 Abbildungen im Text)	43
Heft 2.	
Ausgegeben im Mai 1940.	
$\it K. Clusius$ und $\it L. Popp$ , Die Molwärmen, Schmelz- und Umwandlungswärmen der kondensierten Gase $\it CD_4$ und $\it CH_3D$ . (Mit 4 Abbildungen im Text)	63
H. Harms, Über hochverdünnte Flüssigkeitsgemische. (Mit 9 Abbildungen im	
Text)	82
G. V. Schulz und B. Jirgensons, Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Mole-	
kulargewicht. (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. VIII.)	105
(Mit 7 Abbildungen im Text)	105
Heft 3.	
Ausgegeben im Juni 1940.	
G. V. Schulz, Die Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte	
Fällung. (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. IX.) (Mit 7 Abbildungen im Text)	137
Kurt Ueberreiter, Die Ableitung des Begriffes "Flüssigkeit mit fixierter Struktur"	
aus einer Betrachtung über die Zergliederung der thermodynamischen	
Zustandsfunktion bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten	157
L. Kahovec und K.W. F. Kohlrausch, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 115:	
Rotationsisomerie VIII (Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyl-, Allylderivate).	105
(Mit 4 Abbildungen im Text)	100
pulverapparatur. (Mit 4 Abbildungen im Text)	181
r and restriction (Line 1 and Line 1 and Lin	
Heft 4.	
Ausgegeben im Juni 1940.	
A. Eucken und S. Aybar, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in	
Gasen und Gasmischungen. VI. Schallabsorptions- und Dispersions- messungen an CH <sub>4</sub> , COS und ihren Mischungen mit Zusatzgasen. (Mit	
9 Abbildungen im Text)	195

Klaus Schäfer, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VII. Theorie der Schalldispersion bei Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen	
H. Kempter und R. Mecke, Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten. (Mit 7 Abbildungen im Text)	
Carl Wagner und Gerhard Heller, Die Wanderungsgeschwindigkeit von Protonen im elektrischen Feld in der α-Phase des Systems Palladium—Wasserstoff. (Mit 1 Abbildung im Text)	
Heft 5.	
Ausgegeben im Juli 1940.	
R. Linke, Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von Äthylenbromid und Äthylenchlorid. (Mit 4 Abbildungen im Text)251	
R. Linke, Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von o-Chlor- phenol und die Dipolmomente von p-Chlorphenol, o-Anisidin und der	
Phenylendiamine. (Mit 4 Abbildungen im Text) 261	
Conrad Weygand und Rudolf Gabler, Über die einfachsten kristallin flüssigen Substanzen. Ein Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssig- keiten. (Mit 1 Abbildung im Text)	
K. L. Wolf und K. Klapproth, Über den Stefanschen Satz. Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten. (Mit 8 Abbildungen im Text) 276	
K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, Über Übermolekülbildung. (Mit 11 Abbildungen im Text)	
Heft 6.	
Ausgegeben im August 1940.	
Karl Fredenhagen und Ellen Tramitz, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. III. Die Besprechung der Dampfdruckkurven ausgewählter binärer Systeme in Zusammenhang mit den bei der Vermischung eintretenden Volumenänderungen und Mischungswärmen. (Mit 22 Abbildungen im Text)	
Carl Wagner, Über die unterrichtsmäßige Behandlung der Gesetzmäßigkeiten ideal verdünnter Lösungen. (Mit 1 Abbildung im Text) 379	
Autorenregister von Band 46	

# Die Schmelzkurven der Gase A, Kr, X, $CH_4$ , $CH_3D$ , $CD_4$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , COS und $PH_3$ bis 200 Atm. Druck 1).

# Der Volumensprung beim Schmelzen.

Von

K. Clusius und K. Weigand.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 40.)

Von den obengenannten Gasen werden die Anfangsneigungen der Schmelzkurven exakt gemessen. Das benutzte Verfahren besteht darin, die Erstarrungstemperaturen der flüssigen Gase unter Druck mit einem Dampfdruckthermometer beim Abkühlen aufzusuchen. Die notwendige Temperatursenkung wird dabei durch schrittweise Verdampfung der Thermometerflüssigkeit erzielt. Sämtliche benutzten Gase werden in einer Rektifikationssäule sorgfältig rein dargestellt. Aus der Tripelpunktstemperatur, der Anfangsneigung der Schmelzkurve und der anderweitig bekannten Schmelzwärme läßt sich die Volumendifferenz zwischen fester und flüssiger Phase genau berechnen. Soweit gute Messungen für die Dichte der flüssigen Phase vorliegen, können dann auch die Dichten der kristallisierten Gase am Schmelzpunkt angegeben werden. Folgende neue Ergebnisse wurden erhalten, wobei die Daten für die Wasserstoffisotope zum Vergleich angefügt sind:

Gas	$T_e^{\circ}$	$rac{dp}{dT}$ Atm./Grad	$\Delta v$ cm <sup>3</sup>	$v_{ m fl\ddot{u}ssig} \ { m cm^3}$	$v_{ m fest} \  m cm^3$	$rac{v_{ m flüssig}}{v_{ m fest}}$
A	83.78	39.2	3.23	28.14	24.61	1.144
Kr	115.95	31.1	4.48	34.13	29.65	1.151
X	161.36	25.1	5.29	42.68	37.09	1.151
$CH_4$	90.67	37.9	2.69	33.63	30.94	1.087
$CH_3D$	90.42	38.4	2.59	32.4	29.8	(1.087)
$CD_{4}$	89.78	39.0	2.54	31.7	29.2	(1.087)
$C_2H_4$	103.97	69.9	4.55	43.63	39.08	1.116
$C_2H_6$	90.35	61.1	5.11	-	-	-
COS	134.31	71.2	4.88	_		-
$PH_3$	139.41	35.3	2.25	44.08	41.83	1.055
$H_2$	13.95	29.3	2.83	26.15	23.31	1.122
HD	16.60	34.2	2.66	24.49	21.83	1.122
$D_2$	18.65	39.2	2.66	23.14	20.48	1.130

Die wichtigste Feststellung besteht darin, daß innerhalb bestimmter Gruppen, z. B. der Edelgase oder der Wasserstoffisotope, beim Schmelzen prozentual die gleiche Volumenänderung stattfindet. Unter der Voraussetzung, daß die für  $CH_4$ 

<sup>1)</sup> D 19.

gefundene Volumenänderung bei  $CH_3D$  und  $CD_4$  prozentual dieselbe ist, lassen sich die Molvolumina der deuterierten Gase am Schmelzpunkt näherungsweise angeben. Es wird ein Modell für die Flüssigkeit entwickelt, das für die Edelgase einen Volumenquotienten  $v_{\rm flüssig}/v_{\rm fest}=1^{\circ}140$  liefert, was in ausreichender Übereinstimmung mit der Beobachtung steht. Ferner wird darauf hingewiesen, daß der Volumenquotient durch sterische Effekte und Assoziation verkleinert, durch das Auftauen neuer Freiheitsgrade beim Schmelzen aber auch vergrößert werden kann. Parallel mit der Größe des prozentualen Volumensprungs ändert sich die Schmelzentropie.

#### A. Einleitung.

1. Die Schmelzkurven der Gase sind meistens untersucht worden, um die Frage nach der Existenz eines kritischen Punktes auf der Schmelzkurve zu beantworten. Alle dahin zielenden Versuche haben, wie bekannt ist, ein negatives Ergebnis gehabt; ein kritischer Punkt wurde niemals beobachtet und seine Existenz ist aus mehr als einem Grunde unwahrscheinlich. Mit dem erwähnten Problem haben sich besonders Simon und Bridgman beschäftigt und die Schmelzkurven der Gase He,  $H_2$ , Ne,  $N_2$  und A bis zu Drucken von 5000, teilweise sogar bis zu 6000 Atm. verfolgt.

Die vorliegende Arbeit hat ein ganz anderes Ziel und die Aufnahme der Schmelzkurven ist nur Mittel zum Zweck. Es kommt uns gar nicht auf die Erreichung hoher Schmelzdrucke an, sondern auf eine möglichst genaue Bestimmung der Anfangsneigung der Schmelzkurve, wofür Drucke von 100 bis 200 Atm. ausreichen. Aus der Anfangsneigung und der Schmelzentropie, die anderweitig bekannt ist, läßt sich dann nach einem bekannten thermodynamischen Satz der Volumensprung am Schmelzpunkt für den Übergang des festen in den flüssigen Zustand exakt berechnen. Da das Molvolumen der Flüssigkeit mit großer Genauigkeit ermittelt werden kann, ist auf diese Weise auch das des Festkörpers bestimmt.

Das eben geschilderte indirekte Verfahren scheint auf den ersten Blick recht umständlich zu sein, und man wird den Einwand machen, daß sich ja das Molvolumen des Festkörpers unmittelbarer messen läßt. Das ist richtig; aber eine genaue Bestimmung des Molvolumens eines festen Gases an seinem Schmelzpunkt stößt doch auf mehr Schwierigkeiten, als man bei flüchtiger Betrachtung zunächst erwartet. So liefern röntgenoptische Verfahren nur Werte für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes und die Extrapolation auf die Schmelztemperatur ist unsicher, da der Ausdehnungskoeffizient der festen Gase nur mangelhaft bekannt ist. Aus demselben Grunde

führt auch ein pyknometrisches Verfahren kaum zum Ziel; es sei denn, daß die Messung bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ausgeführt wird, damit die Extrapolation mit einiger Sicherheit erfolgen kann. Der praktischen Ausführung dieser Absicht werden sich allerdings zahlreiche Hindernisse in den Weg stellen. Am schwierigsten ist die Auffindung einer geeigneten Füllflüssigkeit, in der das kondensierte Gas unlöslich sein muß; eine solche Flüssigkeit — die bei tiefsiedenden Substanzen meist wieder ein verflüssigtes Gas wäre - wird es in manchen Fällen überhaupt nicht geben. Aber selbst wenn diese Schwierigkeit zu meistern ist, bleibt immer noch die Möglichkeit der Bildung von Hohlräumen während des Erstarrens, wodurch das Molvolumen zu groß ausfällt. Daher zeigen ältere pyknometrische Untersuchungen systematische Abweichungen dieser Art vom tatsächlichen Wert. Bei der indirekten Bestimmung der Volumendifferenz fallen alle diese Fehlermöglichkeiten weg und der ermittelte Wert gilt unmittelbar für den Schmelzpunkt.

2. Die genaue Kenntnis des Volumensprunges ist für die Theorie des Schmelzvorganges von großer Bedeutung. Es sieht ja so aus, als ob das alte und meist nur mit wenig Erfolg angegangene Problem des Schmelzens durch die Bemühungen verschiedener Autoren jetzt seiner endgültigen theoretischen Deutung entgegengeht. Bei der Schwierigkeit dieser Aufgabe müssen sich die bisher angestellten Rechnungen auf den Schmelzvorgang der homöopolaren Elemente und Verbindungen beschränken, die im kubischen System kristallisieren. Merkwürdigerweise ist aber gerade für die vorzüglichsten Vertreter dieser Klasse, für die Edelgase, das Versuchsmaterial bislang noch sehr spärlich gewesen.

Diese Lücke haben wir daher in erster Linie geschlossen, wobei wir dank der Freigebigkeit der Firma Linde in Höllriegelskreuth bei München außer Argon auch die seltenen Gase Krypton und Xenon in die Untersuchung einbeziehen konnten. In der Tat haben wir gerade durch die Untersuchung der Edelgase neue Regelmäßigkeiten für den Schmelzvorgang aufdecken können. Weitere Aufklärung durften wir von dem Studium isotoper Gase erhoffen und wählten dazu die Methane  $CH_4$ ,  $CH_3D$  und  $CD_4$ . Schließlich wurde das Material noch durch die Untersuchung der Gase  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , COS und  $PH_3$  vervollständigt, da es uns darauf ankommen mußte, einen Überblick über eine größere Gruppe tiefsiedender Verbindungen zu erhalten.

### B. Versuchsanordnung.

1. Die übliche experimentelle Technik zur Ermittelung des Schmelzpunktes unter Druck ist bei tiefen Temperaturen im Prinzip einfach. Kamerlingh Onnes und Keesom, sowie später Simon haben als Schmelzkriterium die Verstopfung einer Kapillare benutzt. die mit der Versuchssubstanz gefüllt war. Wird an das eine Ende der auf eine bestimmte Temperatur gekühlten Kapillare ein Manometer, an das andere die Druckpumpe angeschlossen, so steigt der Druck am Manometer nur solange, wie das Gas im Kapillarrohr sich noch in fluidem Zustand befindet<sup>1</sup>). Sobald aber der zur vorgegebenen Temperatur gehörige Schmelzdruck erreicht ist, wird der Durchfluß infolge der Erstarrung der Versuchssubstanz blockiert und das Steigen des Manometers stockt. Dieses einfache Verfahren ist indessen, wie Bridgman ausgeführt hat, nicht einwandfrei?). Infolge der im Kondensat auftretenden Scherungskräfte wird die Schmelztemperatur herabgesetzt, so daß besonders bei hohen Drucken zu niedrige Schmelztemperaturen erhalten werden. Daher weisen die Ergebnisse von Simon einen systematischen Fehler auf, der bei höheren Drucken mehr und mehr hervortritt, sich aber in dem niedrigen Druckbereich, den Keesom untersuchte, noch nicht bemerkbar macht. Bridgman hat zur Vermeidung dieser Unsicherheit die Tammannsche Methode der "Kolbenverschiebung" für seine Messungen in geeigneter Weise abgeändert; diese ist zwar umständlicher, liefert aber fehlerfreie Werte.

2. Für die vorliegende Arbeit haben wir auf ein Verfahren zurückgegriffen, das der eine von uns schon bei der Ermittelung der Schmelzkurve des Deuteriums mit Vorteil benutzt hat ³). Zur Druckerzeugung und Temperaturmessung bedienten wir uns wie früher einfachster Hilfsmittel und glauben trotzdem, genaue und von systematischen Fehlern freie Werte erhalten zu haben.

¹) H. K. Onnes und W. van Gulik,  $H_2$ , Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 184a (1926). W. H. Keesom,  $H_2$ , Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 184b (1926). W. H. Keesom und I. H. C. Lisman,  $H_2$ , Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 213e (1931); 221a (1932);  $N_2$ , Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 232b (1934). F. Simon, M. Ruhemann und W. A. M. Edwards,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$ , Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 340; 6 (1930) 62. ²) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. of Arts u. Sci. 70 (1935) 1. Physic. Rev. 46 (1934) 930. ³) K. Clusius und E. Bartholomé, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 237.

Die ursprünglich zur Bestimmung der Schmelzkurve des Deuteriums entwickelte Anordnung ist dadurch verbessert worden, daß sie jetzt auch bei Gasen benutzt werden kann, für die ein geeignetes Kältebad nicht zur Verfügung steht. Die gleiche Anlage wurde schon bei der Untersuchung der Umwandlung  $\Pi \rightleftharpoons \Pi \Pi$  von  $H_2S$  und  $D_2S$  unter Druck benutzt<sup>1</sup>).

3. Aus Abb. 1 ist der Aufbau der Metallapparatur ersichtlich. Das Meßgas befindet sich in der kupfernen Druckbombe Cu von 4 cm³

Inhalt; sie hat eine Wandstärke von 2 mm bei einem Außendurchmesser von 13 mm und einer Länge von 68 mm. Ihr Inneres ist mit einem Gerüst von Kupferdrähten versehen, die für einen guten Wärmeausgleich innerhalb des flüssigen bzw. festen Gases sorgen. Das Druckgefäß Cu steht durch eine Stahlkapillare St von 0.3 mm Weite mit dem übrigen Teil der Apparatur in Verbindung. Am unteren Ende ist es von einem dünnwandigen kupfernen Behälter T von 4 cm³ Inhalt exzentrisch ummantelt, der als Kondensationsgefäß des zur Temperaturmessung benutzten Dampfdruckthermometers dient. Die exzentrische Anordnung wurde gewählt, um die 2 mm weite Neusilberkapillare K gut einführen zu können, die T mit dem zugehörigen Manometer verbindet. Die Druckbombe Cu und das Kupfergefäß T befinden sich in einer evakuierbaren Messingbüchse B<sub>1</sub>, die oben durch einen zweiten Badraum H von etwa 30 cm³ Inhalt abgeschlossen wird. Dieses Bad wurde durch den Dampfdruck einer geeigneten Füllflüssigkeit bei jeder Messung auf eine 1° bis 2° über dem jeweiligen Schmelzpunkt liegende Temperatur

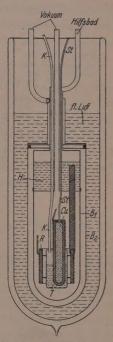


Abb. 1. Metallapparatur zur Festlegung d. Schmelztemperatur verflüssigter Gase unter Druck.

eingestellt $^2$ ). Außerdem treten die Stahl- und die Neusilberkapillare durch dieses Bad, so daß die von außen zugeführte Wärme abgefangen wird. Die Verwendung des Hilfsbades H ist notwendig, weil für die

<sup>1)</sup> K. Clusius und K. Weigand, Z. Elektrochem. 44 (1939) 674.

<sup>2)</sup> Siehe auch K. Clusius und A. Frank, Z. physik. Chem. (B) 42 (1938) 395.

untersuchten Gase meistens keine geeigneten Temperaturbäder bei normalen Siededrucken zur Verfügung stehen. In den Badraum ragt ein runder 6 mm dicker Kupferstab, der an seinem unteren Ende einen dickwandigen Kupferring R trägt. Er führt nötigenfalls einen raschen Temperaturausgleich zwischen dem Hilfsbad H und der eigentlichen Meßvorrichtung herbei, wozu etwas Wasserstoffgas den thermischen Kontakt vermittelt. Die Druckbombe Cu und der Kupferring R sind zudem mit einer Heizwicklung aus Konstantandraht versehen, um die Anordnung bequem auf höhere Temperaturen zu bringen. Die innere Büchse  $B_1$  mit dem darüber befindlichen Bad H ist von einer zweiten

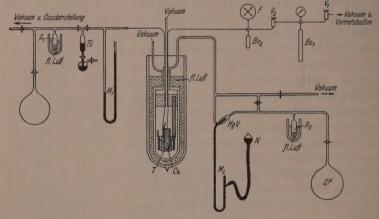


Abb. 2. Überblick über die Versuchsanordnung zur Aufnahme der Schmelzkurve verflüssigter Gase.

evakuierbaren Büchse  $B_2$  umgeben, so daß das innere System nach außen thermisch gut isoliert ist. Der gesamte Metallapparat hing je nach der verwendeten Versuchssubstanz in einem Dewar-Gefäß mit flüssigem Sauerstoff, Stickstoff oder Äthylen.

4. Die Versuchsanordnung ist auf Abb. 2 dargestellt. Das Meßgas wird aus dem Aufbewahrungsgefäß zunächst in den dünnwandigen Stahlzylinder  $Bo_1$  (Inhalt 50 cm³) kondensiert. Nach Schließen des Ventils  $V_1$  wird das Kondensat durch Verdampfen auf Druck gebracht und durch Öffnen des Ventils  $V_2$  durch eine Kupferkapillare von 0.5 mm Durchmesser und anschließend durch die Stahlkapillare St in die Druckbombe Cu gefüllt. Um die flüssige Versuchssubstanz in Cu auf noch höheren Druck zu bringen, wird der in  $Bo_1$  verbliebene

Gasrest mit flüssiger Luft in das Stahlgefäß  $Bo_2$  (Inhalt 10 cm³) kondensiert. Nach Schließen des Ventils  $V_2$  können durch Verdampfen des Kondensats in  $Bo_2$ , Drucke bis zu 200 Atm. erzeugt und am Manometer F abgelesen werden. Die Drucke sind natürlich nach oben begrenzt, wenn nicht genug Gas zur Verfügung steht, oder wenn die kritische Temperatur oberhalb der Zimmertemperatur liegt.

Der Druck des Tensionsthermometers wird an dem Hg-Manometer  $M_1$  abgelesen; an dieses schließen sich eine Töpler-Pumpe  $T\ddot{o}$ , eine Ausfriertasche  $A_1$  und der Vorratsballon für das Thermometergas an. Im Bad T waren etwa 2 cm³ flüssiges Thermometergas einkondensiert.

Das Hilfsbad H steht über ein dünnwandiges Neusilberrohr von 4 mm Durchmesser mit einem Hg-Manometer  $M_2$  und einem Hg-Ventil HgV in Verbindung. Der richtige Druck am Manometer  $M_2$  wird mit dem Niveaugefäß N eingestellt. Das verdampfende Gas perlt durch das Ventil HgV und wird in der Ausfriertasche  $A_2$  mit flüssiger Luft ausgefroren oder in der Stahlflasche SF von 20 l Inhalt aufgefangen; es geht also nicht verloren und wird wiederverwendet, indem man es in die Apparatur zurückkondensiert.

## C. Verlauf einer Messung.

Die Ermittelung eines Schmelzpunktes geht folgendermaßen vor sich:

- 1. Das Meßgas wird bei einem vorgegebenen Druck in den Behälter Cu eingefüllt; im Bad T befinden sich ungefähr 2 cm³ verflüssigtes Thermometergas. Darauf wird die Druckbombe Cu durch Kühlen mit dem richtig temperierten Hilfsbad oder elektrisches Heizen auf eine Temperatur gebracht, die rund  $1^{\circ}$  bis  $2^{\circ}$  höher als die erwartete Schmelztemperatur liegt.
- 2. Aus dem Thermometergefäß T wird jetzt mit der Töpler-Pumpe  $T\ddot{o}$  schrittweise Gas abgezogen, wobei seine Verdampfungswärme zur Abkühlung von Cu dient. Dementsprechend sinkt auch der Dampfdruck nach jedem Kolbenzug ab. Sobald aber der Schmelzpunkt der Versuchssubstanz erreicht wird, bleibt der Dampfdruck scharf stehen. Die entzogene Wärmemenge dient dann nicht mehr zur Abkühlung, sondern bringt einen Teil des flüssigen Gases in Cu zum Kristallisieren. Die von oben über die Kapillaren zugeführte Wärmemenge ist gering und wird durch teilweises Schmelzen des Erstarrten

voll kompensiert. Bei weiterem Abpumpen von Thermometergas bleibt der Druck am Manometer  $M_1$  solange konstant, bis der gesamte flüssige Inhalt in der Bombe Cu verfestigt ist; erst dann sinkt er weiter ab. Nach jedem Kolbenzug wurde der Druck an  $M_1$  nach 1 Minute abgelesen. In dieser Zeit hatte sich die Temperatur zwischen Bad T und dem unter Druck stehenden Inhalt der Bombe Cu weitgehend ausgeglichen. Sobald der Schmelzpunkt erreicht war, wurde

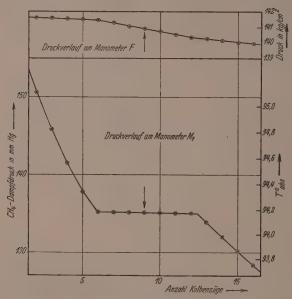


Abb. 3. Ermittelung einer Schmelztemperatur auf der Schmelzkurve des Methans mit dem  $CH_4$ -Tensionsthermometer.

die Wartezeit im allgemeinen auf 2 bis 3 Minuten, manchmal auch auf 4 bis 5 Minuten ausgedehnt, je nach Wärmeleitfähigkeit des untersuchten Stoffes. Länger brauchte man in keinem Falle zu warten, da das Manometer  $M_1$  dann konstant blieb, so daß man auf vollkommenen Temperaturausgleich in beiden Gefäßen schließen konnte.

3. Abb. 3 zeigt den Verlauf einer solchen Messung beim Methan. Auf der Abszisse ist die Anzahl der Kolbenzüge aufgetragen; auf der linken Ordinate sind die am Manometer  $M_1$  abgelesenen Dampfdrucke, auf der rechten Ordinate die dazu gehörigen Temperaturen

und im oberen Teil der Abbildung die vom Hochdruckmanometer F angezeigten Schmelzdrucke verzeichnet. Da das spezifische Volumen der Gase im festen Zustande kleiner als im flüssigen ist, sinkt der Druck am Manometer F während des Erstarrens langsam ab. Infolgedessen fallen auch die Schmelztemperatur und damit der zugehörige Dampfdruck am Manometer  $M_1$  ein wenig. Dieser Effekt ist allerdings so klein, daß er in der Abbildung kaum zum Ausdruck kommt; man erkennt ihn aber sofort, wenn man die Länge der Ordinate am Anfang und Ende des horizontalen Stückes mit einem Spitzenzirkel abgreift. Die Schmelztemperatur wird aus dem Dampfdruck, der zur Mitte des geradlinigen, nahezu horizontalen Astes der Abkühlungskurve gehört, ermittelt.

## D. Meßgenauigkeit.

- 1. Die Schmelzdrucke wurden an zwei Manometern für Feinmessungen beide von Schäffer & Budenberg abgelesen. Das eine umfaßte einen Meßbereich von 0 bis  $100\,\mathrm{kg/cm^2}$  bei einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0.05\,\mathrm{kg/cm^2}$ , das andere war ein Doppelfederinstrument, dessen zwei Skalen von 0 bis  $250\,\mathrm{kg/cm^2}$  gingen und den Druck auf  $\pm 0.1\,\mathrm{kg/cm^2}$  abzulesen gestatteten. Das  $100\,\mathrm{kg/cm^2}$ -Manometer war schon früher mit  $CO_2$  geeicht worden 1). Die Übereinstimmung der Skalen beider Meßinstrumente wurde einer Prüfung unterzogen und war bis auf ganz geringe Abweichungen befriedigend. Die Schmelzdrucke wurden vom technischen ins thermodynamische Maßsystem umgerechnet und sind daher im folgenden stets in thermodynamischen Atmosphären angegeben.
- 2. Die Temperaturmessungen wurden wie erwähnt mit Dampfdruckthermometern durchgeführt. Das hatte verschiedene Vorteile:
  - 1. Etwaige Gefäßdeformationen infolge des vorgegebenen Druckes beeinflußten die Temperaturmessung überhaupt nicht, wie es bei einem Widerstandsthermometer und in gewissem Grade auch bei einem Thermoelement sicher zu befürchten gewesen wäre.
  - 2. Die Temperaturmessung zeigt eine große relative und gute absolute Meßgenauigkeit; letztere beträgt in den meisten Fällen  $\pm\,0.02^\circ$ .

<sup>1)</sup> K. Clusius und K. Weigand, Z. physik, Chem. (B) 42 (1939) 111.

3. Bei etwaigen Änderungen der Temperaturskala werden die Messungen nicht entwertet, sondern können auch späterhin benutzt werden, da wir bei jedem Meßpunkt den beobachteten Dampfdruck des Tensionsthermometers angegeben haben.

Die relative Genauigkeit hängt von dem Druckbereich ab, in dem man mißt; sie nimmt mit steigender Tension in erster Näherung linear zu. Die Dampfdrucke wurden mit einem Spiegelmaßstab, der von der Société des Mesures de Genève geeicht war, auf  $\pm$ 0°15 mm genau abgelesen. Quecksilbersäule und Glasmaßstab wurden in der üblichen Weise auf 0° C reduziert und der Einfluß der Erdbeschleunigung berücksichtigt. Da der innere Durchmesser der beiden Manometerschenkel 11 mm betrug, war die nicht ganz zu beseitigende Höhendifferenz der beiden Menisken so gering, daß eine Korrektur für die Kapillardepression unterbleiben konnte.

Die verwendeten Füllgase der Dampfdruckthermometer waren Äthylen, Methan und Sauerstoff, deren Tensionskurven gut bekannt sind¹). Diese Gase waren auf das sorgfältigste durch Destillation und mehrfache Rektifikation gereinigt worden.

Die folgende Tabelle bringt eine Zusammenstellung der untersuchten Stoffe, der verwendeten Thermometergase, der verschiedenen Schmelztemperaturbereiche und der relativen Temperaturgenauigkeit.

Tabelle 1.

Untersuchte Substanz	Verwendetes Thermometer gas	Schmelz- temperatur- bereich, ° abs.	Relative Temperatur- genauigkeit in Grad
A	02	83.78— 88.68	0.006-0.004
Kr	$CH_4$	115.95-119.34	0.0040.003
X	$C_2H_4$	161:36-164:34	0.010.009
$CH_4$	, CH4	90.67— 94.81	0.03 -0.03
$CH_3D$	$CH_4$	90.75 92.40	0.030.05
$CD_4$	$\left\{egin{array}{c} CH_4 \ O_2 \end{array} ight.$	90·77— 93·95 89·78— 92·18	0°03 —0°02 0°003—0°004
$C_2H_4$	$CH_4$	103:97—105:32	0.008-0.002
$C_2H_6$	$O_2$	90.35 91.03	~0.004
COS	$C_2^-H_4$	134:31-134:48	~0.02
$PH_3$	$C_2H_4$	139:41-140:11	~0.04

Siehe z. B.: W. Wien und F. Harms, Handbuch d. exper. Phys., Bd. VIII, 2, 1929, S. 526 sowie F. Henning und Otto, Physik. Z. 37 (1936) 634.

### E. Darstellung und Reinigung der Gase.

Es sei betont, daß sämtliche Gase in einer gläsernen Rektifikationskolonne auf das Sorgfältigste gereinigt wurden¹). Die für das Tensionsthermometer benutzten Gase wurden sogar zwei- bis dreimal rektifiziert und nur die Mittelfraktionen, deren Reinheit durch Prüfung der Schärfe des Tripelpunktsdruckes festgestellt worden war, verwendet. Bei Gasen, deren Reinheitsgrad nicht auf diese Weise festgestellt werden konnte, weil die Tripelpunktsdrucke zu klein waren, wurden nur die Mittelfraktionen gesammelt, die einen konstanten Siededruck aufwiesen.

- 1. Sauerstoff wurde durch thermische Zersetzung von  $KMnO_4$  dargestellt und zur Trocknung durch eine mit Glaswolle gefüllte Falle, die auf  $-80^{\circ}$  C gekühlt war, geleitet. Das erhaltene schon recht reine Gas wurde durch Rektifikation in einem Bad von flüssigem Sauerstoff gereinigt.
- 2. Methan wurde durch Zersetzung der ätherischen Grignard-Verbindung von Methyljodid mit Wasser gewonnen und zur Befreiung von Äther durch zwei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflaschen und zwei mit Glaswolle gefüllte auf  $-80^{\circ}$  C gekühlte Fallen geleitet. Übergehender Äther wurde nahezu vollständig schon in der ersten Waschflasche zurückgehalten. Das Rohmethan wurde durch Rektifikation in einem Bad von flüssigem Sauerstoff gereinigt. Der Tripelpunktsdruck der Mittelfraktion betrug  $87^{\circ}4\pm0^{\circ}1$  mm  $Hg^{2}$ ).
- 3. Monodeuteriomethan war in einer von Clusius und Popp entwickelten Apparatur dargestellt worden²). Die Reinigung erfolgte durch Rektifikation in einem Bad mit flüssigem Sauerstoff. Der Tripelpunktsdruck des sauberen  $CH_3D$  war  $84^{\circ}4\pm0^{\circ}1$  mm Hg.
- 4. Deuteriomethan wurde aus  $CO_2$  durch Reduktion mit Deuterium am Nickelkontakt erhalten  $^3$ )  $^4$ ). Das durch Rektifikation gereinigte Gas hatte einen Tripelpunktsdruck von  $78^{\circ}9\pm0^{\circ}1$  mm Hg.
- 5. Äthylen wurde durch langsames Zutropfen von Äthylalkohol zu auf 180° erwärmter Phosphorsäure gewonnen. Die übergehenden Alkohol-, Äther- und Wasserdämpfe wurden zum größten Teil in einer mit Eis gekühlten Vorlage auskondensiert und der Rest dieser Verunreinigungen mit konzentrierter Schwefelsäure weggefangen. Die weitere Reinigung vollzog sich durch Waschen mit 50% iger Kalilauge, Trocknen mit festem Ätzkali und Durchleiten durch zwei mit Glaswolle gefüllte, auf  $-80^{\circ}$  C gekühlte Fallen. Das erhaltene Rohgas wurde durch sorgfältige Rektifikation aus einem Bad von flüssigem Äthylen vollständig rein erhalten.
- $^1)$  K. Clusius u. L. Riccoboni, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81.  $^2)$  A. Frank und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 291 und 42 (1939) 395. K. Clusius, L. Popp und A. Frank, Physica 4 (1937) 1105.  $^3)$  K. Clusius und L. Popp, Z. physik. Chem. (B), im Druck.  $^4)$  Herri Diplomehemiker F. Konnertz möchten wir an dieser Stelle für seine Hilfe bei der Herstellung des  ${\it CD}_4$  herzlichst danken.

- 6. Äthan wurde durch Zersetzung der Grignard-Verbindung des Äthylbromids mit Wasser erhalten. Die Vorreinigung des Gases geschah durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure, Überleiten über festes Kaliumhydroxyd und anschließende Abkühlung auf  $-80^{\circ}$  C. Die Hauptreinigung erfolgte durch Rektifikation in einem Kohlensäure-Methylalkoholbad.
- 7. Kohlenoxysulfid. Die Darstellung dieses Gases ging in der früher beschriebenen Weise vor sich<sup>1</sup>). Das erhaltene Gas wurde durch Rektifikation in einem Kohlensäure-Methylalkoholbad gereinigt.
- 8. Phosphorwasserstoff wurde durch Zersetzung von Phosphoniumjodid mit 50% iger Kalilauge erhalten. Das Rohgas wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem  $CaCl_2$  und  $P_2O_5$  getrocknet. Die weitere Reinigung geschah durch Rektifikation in einem Äthylenbad. Die zur Messung verwendeten Mittelfraktionen zeigten einen konstanten Tripelpunktsdruck von  $27.3\pm0.1$  mm  $Hg^2$ ).
- 9. Argon war sorgfältig von Herrn A. Frank im hiesigen Institut rektifiziert worden, so daß es nach Prüfung des Tripelpunktsdruckes  $p_e = 516.8 \pm 0.2$  mm Hg ohne weiteres zur Messung verwendet werden konnte.
- 10. Krypton. Die Reinheit dieses Gases, das einer von uns schon früher gereinigt hatte, wurde durch Tripelpunktsdruckmessungen ( $p_{\epsilon}=549\pm1.0$  mm Hg) nachgeprüft und in Übereinstimmung mit den damaligen Ergebnissen befunden³). Das Gas konnte ohne weitere Reinigung verwendet werden.
- 11. Xenon war im Institut von Herrn L. Staveley durch mehrfache Rektifikation so gut gereinigt worden, daß es nach Prüfung des Tripelpunktsdruckes ( $p_e$ =611 $\pm$ 1.5 mm Hg) sofort verwendet werden konnte.

## F. Auswertung der Messungen und Ergebnisse.

1. Wir haben jede der erhaltenen Schmelzkurven durch eine Gleichung darzustellen gesucht. Die in neuerer Zeit vielfach verwendete Simonsche Schmelzformel

$$\log (a'+p) = c' \log T + b'; \tag{1}$$

war für unsere Zwecke wegen des kleinen gemessenen Druck- und Temperaturbereiches allerdings wenig brauchbar. Die Konstante a', die einen Ausdruck für den Binnendruck darstellt, ist mindestens zehnmal größer als unser höchster vorkommender Meßdruck p, so daß eine genaue Bestimmung von a', b' und c' kaum möglich ist.

Wir haben daher den Verlauf der Schmelzkurve durch die TAM-MANNsche Interpolationsformel

$$T = T_0 + ap + bp^2$$
 (2)

A. FRANK U. K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 395.
 K. CLUSIUS und A. FRANK, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 405.
 K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 459.
 K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 111, siehe auch K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81.

wiedergegeben und die individuellen Konstanten a und b nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Dies geschah am bequemsten so, daß die Beziehung in der Form

$$\frac{T-T_0}{p}=a+bp$$

geschrieben wurde, was dem allgemeinen Ausdruck

$$y_i = bx_i + a$$

entspricht. Der Wert von  $T_0$  konnte in jedem Falle sehr genau durch ein graphisches Verfahren festgelegt werden. Durch Differentation der erhaltenen Gleichung (2), ließ sich dann die Neigung der Schmelzkurve dp/dT am Tripelpunkt  $T_c$  exakt berechnen.

2. Die Molvolumina der flüssigen Gase am Tripelpunkt wurden aus mehreren Dichten oberhalb des Schmelzpunktes mit der Newtonschen Interpolationsformel errechnet. Da in jedem Falle die Differenz der Molvolumina  $\Delta v$  aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_e}{T_e \cdot \Delta v} \tag{3}$$

ermittelt werden konnte, war so auch das Molvolumen des Festkörpers am Tripelpunkt bekannt. Bei einigen Gasen liegen indessen keine guten Dichtemessungen für die Flüssigkeit vor, so daß wir uns in diesen Fällen mit der Angabe der Volumendifferenz begnügen müssen.

3. Im folgenden werden die einzelnen Ergebnisse nacheinander aufgeführt.

1. Argon.

Die äußere Messingbüchse  $B_2$  des Metallapparates tauchte in ein Bad mit flüssigem Stickstoff. Im Hilfsbad H befand sich flüssiger Sauerstoff. Die Schmelztemperaturen wurden mit dem  $O_2$ -Tensionsthermometer ermittelt.

Die Schmelzkurve des Argons wird durch die Formel

$$T_{A}\!=\!83^{\cdot}760^{\circ}\,+2^{\cdot}55_{2}\!\cdot\!10^{-2}\;p\!-3^{\cdot}57\!\cdot\!10^{-6}\;p^{2}$$

gut wiedergegeben. Ihre Neigung beträgt am Tripelpunkt:  $dp/dT=39^{\circ}2$  Atm./Grad. SIMON 1) hat dagegen bei Argon dp/dT=46 Atm./Grad und BRIDGMAN 2) dp/dT=44 Atm./Grad gefunden. Diese Werte sind sieher zu hoch, denn in beiden Fällen wurde in großen Druckintervallen gemessen, da es diesen Forschern vorzüglich auf die Verfolgung der Schmelzkurve bis zu möglichst hohen Drucken

<sup>1)</sup> F. Simon, M. Ruhemann und W. A. M. Edwards, loc. cit. (1930).

<sup>2)</sup> P. W. Bridgeman, Physic. Rev. 46 (1934) 930.

Tabelle 2. Schmelzdrucke und -temperaturen des Argons.

			*		9
Schm druc p At	ek	Tension des $O_2$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ gem. — $T^{\circ}$ ber.
198	3	647.1	88.68	88.68	0.00
186		629.0	88.41	88:39	0.02
183		623.3	88:33	88.32	0.01
173		607.4	88.09	88.09	0.00
165.		593.8	87.89	87.88	0.01
157		581.5	87.70	87.70	0.00
147		· 564*8	87.44	87.44	0.00
137	4	548.2	87.17	87:20	-0.03
126	6	532.9	86.92	86.93	-0.01
118.	1	520.6	86.71	86.72	-0.01
116.	1	517.8	86.67	86.67	0.00
104°	7	501.3	86.38	86:39	0.01
94.	9	488.5	86.16	86.15	0.01
86*	7	476'8	85.95	85.95	0.00
78*	9	466'4	85.76	85.75	0.01
68.	75	452.2	85.49	85*50	-0.01
67*		451.2	85.47	85.47	0.00
64.	7	447.5	85.41	85.40	0.01
58*	4	438'7	85.24	85.24	0.00
58*	1	438.4	85.23	85.23	0.00
45.	9	422.4	84.92	84.92	0.00
38.	3	413.0	84.73	84.73	0.00
35*	6	408.5	84.64	84.66	-0.02
25.	8	397.7	84.42	84.42	0.00
19.	4	389.6	84.24	84.25	-0.01
16.	6	386.2	84.18	84.18	0.00
7.		376.2	83.96	83.96	0.00
3.		370.6	83.83	83.84	-0.01
0.	6791)	368.4	83.79	83.78	. 0.01
0.	6791)	368.2	83*78	83.78	0.00

ankam. Die prozentuale Genauigkeit der Ergebnisse SIMONS und BRIDGMANS ist daher bei kleinen Drucken viel geringer als bei hohen. Aus diesem Grunde konnte die Anfangsneigung von ihnen nicht genau bestimmt werden, während wir gerade auf diese Messungen besonderen Wert gelegt haben.

Die Tripelpunktstemperatur wurde zu  $83.78\pm0.02^{\circ}$  ermittelt, während Clusius  $T_e=83.85\pm0.05^{\circ}$  abs. fand 2). Der letztere Wert stimmt mit dem neuen innerhalb der Fehlergrenze eben noch überein, muß aber durch die jetzigen sorgfältigen Messungen als überholt gelten.

Aus  $dp/dT = 39^{\circ}2$  Atm./Grad,  $T_e = 83^{\circ}78$  abs. und der Schmelz-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Dieser Wert wurde aus dem Tripelpunktsdruck  $p_t$ -:516'8 mm Hg=0'679 Atm. errechnet (siehe K. Clustus und A. Frank (1939), loc. eit.). <sup>2)</sup> K. Clustus, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 459.

wärme  $L_e = 280^{\circ}8$  cal/Mol<sup>1</sup>) unter Umrechnung der cal in cm<sup>3</sup>·Atm. erhält man für den Volumensprung aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung

 $\Delta v = rac{L_c}{T_c} \cdot rac{dT}{dp} = rac{280.8 \cdot 41.3}{83.78 \cdot 39.2} = 3.53 ext{ cm}^3.$ 

Aus der errechneten Dichte am Tripelpunkt ²)  $\varrho_{\rm Hüssig} = 1$ 4100 und dem Atomgewicht des Argons 39'88 bekommt man für das Molvolumen der Flüssigkeit  $v_{\rm flüssig} = 28'14$  cm³ und für das des Festkörpers  $v_{\rm fest} = 24$ 61 cm³. Darnach ist die Dichte des festen Argons am Tripelpunkt  $\varrho_{\rm fest} = 1'621$ . Dieses Ergebnis fügt sich in die Reihe der bei tieferen Temperaturen röntgenographisch bestimmten Dichten einigermaßen ein:

Tabelle 3. Dichten des festen Argons.

$T^{\circ}$ abs.	Q <sub>fest</sub>	Beobachter	
20	1.68	DE SMEDT und KEESOM <sup>3</sup> )	
40	1.65	Simon und v. Simson4)	
83.78 (Tripelpunkt)	1.621	diese Arbeit.	

#### 2. Krypton.

Als Kältebad diente flüssiger Sauerstoff; das Hilfsbad war mit flüssigem Methan gefüllt. Die Schmelztemperaturen wurden mit dem  $CH_4$ -Tensionsthermometer bestimmt.

Tabelle 4. Schmelzdrucke und -temperaturen des Kryptons.

				0 1
Schmelz- druck p Atm.	Tension des $CH_4$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^\circ$ gem. — $T^\circ$ ber.
108.2	1337.5	119:34	119.34	0.00
95.9	1303.8	118.97	118.96	0.01
95.7	1302.2	118.95	118.95	0.00
86.5	1275.8	118.66	118.66	0.00
76.9	1249.8	118:36	118:37	-0.01
67.2	1223.2	118.06	118.06	0.00
58.2	1195.9	117.74	117.79	0.02
47.8	1171.0	117.45	117.45	0.00
37.3	1143.5	117.12	117.12	0.00
28.1	1118'8	116.81	116.82	-0.01
18.7	1092.4	116.49	116.52	0.03
8.6	1068.9	116.19	116.50	-0.01
$0.720^{5}$ )	1050.5	115.95	115.95	. 0.00

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459. <sup>2)</sup> E. Mathias, Kamerlingh Onnes und C. A. Crommelin, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 131a (1912). <sup>3)</sup> I. de Smedt und H. W. Keesom, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 178 (1925). <sup>4)</sup> F. Simon und Cl. v. Simson, Z. Physik **25** (1924) 160. <sup>5)</sup> Dieser Wert ist aus dem Tripelpunktsdruck  $p_e = 549 \pm 1.5$  mm Hg = 0.720 Atm. erhalten (siehe K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 459).

Der Kurvenverlauf wird durch die Formel

$$T_{\mathit{Kr}}\!=\!115^{\circ}925^{\circ}\!+3^{\circ}220\cdot10^{-2}\ p\!-6^{\circ}23\cdot10^{-6}\ p^{2}$$

befriedigend erfüllt. Für die Neigung am Tripelpunkt erhält man  $dp/dT=31^{\circ}1$  Atm./Grad. Die zugehörige Schmelztemperatur ist  $115^{\circ}95^{\circ}\pm0^{\circ}05^{\circ}$  abs. Dieser Wert ist der gleiche, wie der von Clusius 1) vorgeschlagene und stimmt mit dem in Leiden gemessenen gut überein 2).

Setzt man  $dp/dT=31^\circ$ 1 Atm./Grad,  $T_e=115^\circ95^\circ$  abs. und  $L_e=390^\circ7$  cal/Mol³) in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung ein, so erhält man den Volumensprung:

$$\Delta v = \frac{390.7 \cdot 41.3}{115.95 \cdot 31.3} = 4.48 \text{ cm}^3.$$

Das Molvolumen der Flüssigkeit berechnet sich aus Dichtedaten zu  $v_{
m flüssig}=34^{\circ}13~{\rm cm^3}$ , wenn man am Schmelzpunkt die Flüssigkeitsdichte  $\varrho_{
m flüssig}=2^{\circ}451$  und das Atomgewicht 83°66 benutzt 4). Das Molvolumen des Festkörpers am Tripelpunkt ist dann  $v_{
m fest}=29^{\circ}65~{\rm cm^3}$  und die entsprechende Dichte  $\varrho_{
m fest}=2^{\circ}821$ . Für die Dichten des festen Kryptons sind noch röntgenographische Messungen veröffentlicht worden:

		V 1
T° abs.	ę	Beobachter
20	3.16	KEESOM und Mooy <sup>5</sup> )
78	2.86	NATTA und NASINI <sup>6</sup> )
82	3.004	RUHEMANN und SIMON?)
89	2.994	RUHEMANN und SIMON")
92	2.986	RUHEMANN und SIMON?)
115.95 (Tripelpunkt)	2.821	diese Arbeit.

Tabelle 5. Dichten des festen Kryptons.

Abgesehen davon, daß die Röntgenmessungen untereinander keine gute Übereinstimmung zeigen, paßt auch der von uns gefun-

<sup>1)</sup> K. Clusius, A. Kruis und F. Konnertz, Ann. Physik 33 (1938) 642.
2) W. H. Keesom, J. Mazur und J. J. Meihuizen, Physica 2 (1935) 669. J. J. Meihuizen und C. A. Crommelin, Physica 4 (1937) 1 und Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 245a.
3) K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 459.
4) E. Mathias, C. A. Crommelin und J. J. Meihuizen, Physica 4 (1937) 1200; Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 248 b.
5) W. H. Keesom und H. H. Mooy (Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 209 b) geben die Dichte zu 3·13 an unter Benutzung des Wertes 82·9 für das Atomgewicht. Der oben angegebene Wert ist ebenso wie die Angaben der übrigen Autoren auf das Atomgewicht 83·66 umgerechnet.
6) G. Natta und G. Nasini, Nature 125 (1930) 889.
7) B. Ruhemann und F. Simon, Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 389.

Die Schmelzkurven der Gase A, Kr, X, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> usw. 17

dene Wert nicht in die Dichte-Temperatur-Reihe hinein. Man darf offenbar die Genauigkeit der röntgenometrisch beobachteten Dichten nicht höher als auf 2 bis 3 % veranschlagen, wenn man für die festen Edelgase einen Ausdehnungskoeffizienten annimmt, wie er für "normale" Substanzen die Regel sein sollte.

#### 3. Xenon.

Als Temperaturbad diente flüssiger Sauerstoff; das Hilfsbad war mit flüssigem Äthylen beschickt und das Tensionsthermometer ebenfalls mit reinstem Äthylen gefüllt.

Tabelle 6. Schmelzdrucke und -temperaturen des Xenons.

Schmelz- druck p Atm.	Tension des $C_2H_4$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^\circ$ gem. — $T^\circ$ ber.
76.1	559.6	164.34	164:34	V 0.00
75.1	558.4	164.31	164.30	0.01
68.4	549.1	164.04	164.04	0.00
57.4	534.2	163.60	163.61	-0.01
45.5	518'4	163.13	. 163*14	-0.01
34.9	505.0	162.72	162.72	0.00
26.7	494.3	162:39	162:39	0.00
17.6	482.9	162.02	162.03	-0.01
17.15	482.5	162.01	162.01	0.00
7.8	471.0	161.64	161.64	0.00
7.2	470.6	161.63	161.62	0.01
0.8041)	462'6	161.36	161.36	0.00

Die Tammannsche Interpolationsformel

$$T_{\rm X} \! = \! 161^{\circ}328^{\circ} \! + 3^{\circ}987 \cdot 10^{-2} \, p \! - 3^{\circ}42 \cdot 10^{-6} \, p^2$$

ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die Neigung am Tripelpunkt beträgt  $dp/dT=25^{\circ}1$  Atm./Grad. Der Tripelpunkt wurde zu  $161^{\circ}36\pm0^{\circ}03^{\circ}$  abs. gefunden, während Clusius und Riccoboni  $161^{\circ}3^{\circ}\pm0^{\circ}1$  abs. angegeben haben¹). Der von uns hier neu gefundene Wert dürfte zur Zeit der zuverlässigste sein.

Für die Volumendifferenz am Tripelpunkt erhält man aus den Werten dp/dT=25 1 Atm./Grad,  $T_e=161$  36° abs. und  $L_e=548$  5 cal/Mol¹):

$$\Delta v = \frac{548.5 \cdot 41.3}{141.36 \cdot 25.1} = 5.60 \text{ cm}^3.$$

Leider steht eine moderne Bestimmung der Dichte des flüssigen Xenons noch aus. Die aus älteren Messungen<sup>2</sup>) berechnete Dichte

K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81 (daselbst siehe ältere Schmelzpunktswerte).
 H. S. Patterson, R. S. Cripps und R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. London (A) 86 (1912) 579.

<sup>2</sup> 

am Schmelzpunkt  $\varrho_{\rm flüssig} = 3^{\circ}076$  liefert mit dem Atomgewicht 131'3 ein Molvolumen der Flüssigkeit von 42'69 cm³; das Volumen des festen Xenons ist dann  $v_{\rm fest} = 37^{\circ}09$  cm³ und seine Dichte  $\varrho_{\rm rest} = 3^{\circ}540$ . Auch hier liegen die Verhältnisse insofern ähnlich wie beim Krypton, als die röntgenographisch erhaltenen Dichten untereinander und mit unseren Werten nur mangelhaft übereinstimmen:

Tabelle 7. Dichten des festen Xenons.

T° abs.	ę	Beobachter	
88	3.26	NATTA und NASINI	
100	3.70	RUHEMANN und SIMON	
161°36 (Tripelpunkt)	3.540	diese Arbeit.	

#### 4. Methan.

Als äußeres Temperaturbad wurde flüssiger Stickstoff benutzt. In das Hilfsbad war flüssiger Sauerstoff eingefüllt. Die Schmelztemperatur wurde mit dem  $CH_4$ -Tensionsthermometer gemessen.

Tabelle 8. Schmelzdrucke und -temperaturen des Methans (CH<sub>4</sub>).

Schmelz- druck p Atm.	Tension des $CH_4$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ gem. $-T^{\circ}$ ber.
155.6	142.6	94.63	94.62	0.01
145.8	138.5	94.38	94.38	0.00
136.5	134.5	94.14	94.14	0.00
126.3	130.2	93.88	93.90	-0.02
115.3	126.4	93.62	93.62	0.00
106.9	123.1	93.40	93.41	-0.01
96.2	119.5	93.15	93.14	0.01
86*8	115.9	92.91	92.91	0.00
77*1	112.2	92.66	92.66	0.00
67.2	109.0	92.41	92.41	0.00
58.2	106.0	92.18	92.18	0.00
58.0	106.0	92.18	92.17	0.01
48'3	102.8	91.94	91.92	0.05
39.0	99.7	91.70	91.69	0.01
28.8	96.2	91.41	91.42	-0.01
20.7	93.7	91.21	/91.21	0.00
9.5	90.4	90.93	90.92	0.01
0.1151)	87.4	90.67	90.67	0.00

Die Werte für die Schmelzkurve werden durch die Formel $T_{CH_s}\!=\!90^\circ667^\circ+2^\circ635\cdot10^{-2}~p-6^\circ23\cdot10^{-6}~p^2$ 

 $<sup>^{1})</sup>$  Dieser Wert ist aus  $p_{e^{-x}}87.4~\mathrm{mm}$   $Hg=0.115~\mathrm{Atm.}$ am Tripelpunkt berechnet.

ausgezeichnet wiedergegeben. Die Neigung am Tripelpunkt beträgt nach dieser Gleichung  $dp/dT=37^{\circ}9$  Atm./Grad. Als Schmelztemperatur ergab sich  $T_e=90^{\circ}67\pm0^{\circ}03^{\circ}$  abs. Der Schmelzpunkt des Methans wurde in einer unveröffentlichten Arbeit von Herrn Frank mit dem  $O_2$ -Tensionsthermometer nachgemessen und war dort:  $90^{\circ}68\pm0^{\circ}03^{\circ}$  abs. Beide Werte, die also mit verschiedenen Tensionsthermometern gemessen sind, stehen in bester Übereinstimmung. Clusius hatte früher  $90^{\circ}6^{\circ}$  als Schmelzpunkt angegeben  $^1$ ); der jetzt gefundene Wert verdient jedoch den Vorzug.

Der Volumenunterschied am Tripelpunkt berechnet sich dann aus  $dp/dT=37^{\circ}9$  Atm./Grad,  $T_e=90^{\circ}67^{\circ}$  abs. und  $L_e=224^{\circ}0$  cal/Mol<sup>1</sup>) zu:

$$\Delta v = \frac{224.0 \cdot 41.3}{90.67 \cdot 37.9} = 2.69 \text{ cm}^3.$$

Das Molvolumen ergibt sich aus älteren Dichtemessungen²) ( $\varrho_{\mathrm{flüssig}} = 0.477$ ) zu  $v_{\mathrm{flüssig}} = 33.63$  cm³ und das Volumen des festen  $CH_4$ , somit zu  $v_{\mathrm{fest}} = 30.94$  cm³. Daraus folgt am Schmelzpunkt  $\varrho_{\mathrm{fest}} = 0.518$ . Heuse³) fand aus pyknometrischen Versuchen bei 20° abs.  $\varrho_{\mathrm{fest}} = 0.522$  und Moov⁴) bei derselben Temperatur röntgenometrisch  $\varrho_{\mathrm{fest}} = 0.517$ .

#### 5. Monodeuteriomethan.

Als äußeres Temperaturbad wurde flüssiger Sauerstoff verwendet, während im Hilfsbad flüssiges Methan einkondensiert war. Die Schmelztemperatur wurde wieder mit dem  $CH_4$ -Tensionsthermometer bestimmt.

 ${\bf Tabelle~9.}$  Schmelzdrucke und -temperaturen des Monodeuteriomethans ( $CH_3D$ ).

Schmelz- druck p Atm.	Tension des $CH_4$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ gem. — $T^{\circ}$ ber.
77:5	108.9	92.40	92.40	0.00
69.4	106.1	92.19	92.19	0.00
68.3	105.6	92.15	92.16	-0.01
61.5	103.4	91.99	91.99	0.00
61.3	103.3	91.98	91.98	0.00
53.7	100.9	91.79	91.79	0.00
46.1	98.4	91.59	91.60	0.01
38.2	96.0	91.40	91.40	0.00
31.1	93.8	91.22	91.22	0.00
22.6	91.1	90.99	91.00	-0.01
16.6	89.3	90.83	90.85	-0.05
12.8	88.4	90.75	90.75	0.00

K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 41.
 BAUME und PERROT,
 C. R. Acad. Sci. Paris 148 (1909) 39.
 HEUSE, Z. physik. Chem. (A) 147 (1930) 282.
 MOOY, Proc. Acad. Amsterdam 34 (1931) 550.

Wie Tabelle 9 zeigt, gibt die Beziehung

$$T_{\mathit{CH}_2D}\!=\!90^{\circ}417^{\circ}\!+2^{\circ}605\cdot10^{-2}\ p\!-7^{\circ}85\cdot10^{-6}\ p^{2}$$

die Schmelztemperaturen ausgezeichnet wieder. Da der Schmelzpunkt des  $CH_3D$  unter dem des  $CH_4$  liegt, konnte die Tripelpunktstemperatur mit dem  $CH_4$ -Tensionsthermometer nicht gemessen werden. Daher wurde sie durch Extrapolation der Schmelzkurven auf den Tripelpunktsdruck  $p_e = 84^{\circ}4$  mm  $Hg = 0^{\circ}111$  Atm. ermittelt; sie betrug  $T_e = 90^{\circ}42^{\circ}\pm0^{\circ}03^{\circ}$  abs. Der Schmelzpunkt wurde bei anderer Gelegenheit gemeinsam mit Herrn A. Frank mit dem  $O_2$ -Dampfdruckthermometer bestimmt, wobei der gleiche Wert gefunden wurde.

Wir erhalten  $dp/dT=38^\circ 4$  Atm./Grad am Tripelpunkt. Aus diesem Wert  $T_e=90^\circ 42^\circ$  abs. und  $L_e=217^\circ 5$  cal/Mol¹), ergibt sieh für den Volumensprung 217·4·41·3

 $\Delta v = \frac{217.4 \cdot 41.3}{90.42 \cdot 38.4} = 2.59 \text{ cm}^3,$ 

Über die Flüssigkeitsdichten liegen am  $CH_3D$  noch keine Messungen vor.

6. Deuteriomethan.

Zur Ermittelung der Schmelztemperatur war einmal Methan, das andere Mal Sauerstoff in das Dampfdruckthermometer einkondensiert, um festzustellen, wie die Tensionstemperaturen der beiden Füllgase übereinstimmen. Der Erfolg war sehr befriedigend; ein einseitiger Zusammenhang zwischen beobachteter Abweichung und verwendetem Füllgas war nicht zu erkennen, wie aus Tabelle 10 hervorgeht. Als äußeres Kältebad wurden flüssiger Sauerstoff bei Anwendung des  $CH_4$ -Tensionsthermometers und flüssiger Stickstoff bei Benutzung des  $O_2$ -Tensionsthermometers verwendet.

Die Formel

$$T_{CD_4} = 89.777^{\circ} + 2.562 \cdot 10^{-2} \ p - 4.98 \cdot 10^{-6} \ p^2$$

gibt den Verlauf der Schmelzkurve sehr gut wieder.

Die Tripelpunktstemperatur beträgt  $89^{\circ}78^{\circ}\pm0^{\circ}02^{\circ}$  abs.; der gleiche Wert wurde in unveröffentlichten Versuchen gemeinsam mit A. Frank gefunden. Damit ist auch der vorläufige von L. Popp gefundene Wert von  $89^{\circ}3^{\circ}$  abs. überholt.

Für die Neigung der Schmelzkurve erhält man am Tripelpunkt  $dp/dT=39^{\circ}0$  Atm./Grad, so daß sich mit  $T_e=89^{\circ}78^{\circ}$  abs. und  $L_e=215^{\circ}7$  cal/Mol¹) für den Volumenunterschied ergibt:

$$\Delta v = \frac{215.7 \cdot 41.3}{89.78 \cdot 39.0} = 2.54 \text{ cm}^3.$$

<sup>1)</sup> K. Clusius und L. Popp, Z. physik. Chem. (B), im Druck.

 ${\it Tabelle~10.}$  Schmelzdrucke und -temperaturen des Deuteriomethans  $(CD_4).$ 

Schmelz- druck p Atm.	Tension des $CH_4$ - bzw. $O_2$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ gem. — $T^{\circ}$ ber.
168.25	CH <sub>4</sub> : 131.6	93.95	93.95	0.00
156.7	CH <sub>4</sub> : 127·2	93.67	93.67	0.00
142.5	CH4: 121.8	93'31	93.33	-0.02
128.75	CH4: 117.3	93.00	92.99	0.01
117.0	CH4: 113.0	92.70	92.71	-0.01
107.6	$CH_{4}^{2}$ : 110.0	92.48	92.48	0.00
95.0	$O_2^2$ : 930.8	92.18	92.17	0.01
94.5	CH4: 105.7	92.16	92.15	0.01
91.9	CH4: 104.7	92.09	92.09	0.00
86.3	$O_2^2$ : 910.0	91.96	91.95	0.01
86.1	$O_2$ : 909.5	91.95	91.95	0.00
85.6	CH4: 102.6	91.92	91.93	-0.01
76.6	$O_2$ : 888'0	91.71	91.71	. 0.00
76.32	CH4: 99.7	91.70	91.70	0.00
67.1	O <sub>2</sub> : 867.0	91.47	91.47	0.00
66.2	CH4: 96.6	91.45	91.45	0.00
57.6	$O_2$ : 846.0	91.23	91.24	-0.01
56.6	$CH_{4}^{-}$ : 93.7	91.21	91.21	0.00
47.85	$O_2$ : 824.9	90.98	90.99	-0.01
47.6	$CH_4$ : 90.9	90.97	90.98	-0.01
39.6	CH <sub>4</sub> : 88.6	90.77	90.78	-0.01
38.2	$O_2$ : 804.0	90.73	90.75	-0.05
28.2	$O_2$ : 784'1	90.49	90.20	-0.01
18.9	$O_2$ : 765.2	90.26	90.56	. 0.00
8.4	$O_2$ : 744.4	. 89.99	89.99	0.00
$0.104^{1}$	$O_2$ : 728·3	89.78	89.78	0.00

Über die Dichte des flüssigen  $CD_4$  am Tripelpunkt ist noch keine Messung vorhanden, so daß die Molvolumina der Flüssigkeit und des Festkörpers zur Zeit noch nicht angegeben werden können.

# 7. Äthylen.

Als äußeres Bad wurde flüssiger Sauerstoff benutzt, während das Hilfsbad H mit Methan gefüllt war. Zur Schmelztemperaturbestimmung wurde das  $CH_4$ -Tensionsthermometer verwendet.

Wie die Tabelle 11 zeigt, können die Ergebnisse sehr gut durch die Formel  $T_{C.H.}\!=\!103^{\circ}970^{\circ}\!+\!1^{\circ}430\cdot10^{-2}~p\!-\!1^{\circ}14\cdot10^{-4}~p^{2}$ 

dargestellt werden. Für die Neigung der Schmelzkurve am Tripelpunkt ergibt sich  $dp/dT = 69^{\circ}9$  Atm./Grad. Die Schmelztemperatur

<sup>1)</sup> Dieser Wert wurde aus dem beobachteten Schmelzdruck  $p_e\!=\!78^{\circ}9$ mm Hgerrechnet.

0.0011)

384.3

Schmelz- druck p Atm.	Tension des $CH_4$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ abs. gem. $-T^{\circ}$ abs. ber.
94.9	436.5	105.32	105:32	0.00
93.2	435.5	105.31	105.30	0.01
93.12	435'3	105.30	105.29	. 0.01
85.2	431'1	105.20	105.19	. 0.01
75.9	425.4	105.05	105.05	0.00
66.8	420.4	104.93	104.92	0.01
57.2	414.9	104.79	104.79	0.00
47.1	409.4	104.64	104.64	0.00
36.8	403.8	104.20	104.49	0.01
26.8	398'4	104.35	104.35	0.00
17.4	393.4	104.22	104.22	0.00
8.6	388.6	104.09	104.09	0.00

Tabelle 11. Schmelzdrucke und -temperaturen des Äthylens.

ist  $T_e\!=\!103^\circ 97\pm0^\circ 03^\circ$  abs. Egan und Kemp²) fanden  $T_e$  zu  $103^\circ 95^\circ$  abs. bezogen auf einen Nullpunkt= $-273^\circ 10^\circ$  C. Bezieht man diese Schmelztemperatur auf = $-273^\circ 16^\circ$  C, so ergibt sich die gleiche Temperatur wie wir sie gemessen haben. Der von Eucken und Hauck³) erhaltene Wert  $103^\circ 7^\circ$  abs. dürfte dagegen zu niedrig sein. Werden die Daten

103.97

103.97

0.00

 $dp/dT=69^{\circ}9$  Atm./Grad,  $T_e\!=\!103^{\circ}97^{\circ}$  abs. und  $L_e\!=\!800^{\circ}8\,\mathrm{cal/Mol^2})$  in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung eingesetzt, so findet man

$$\Delta v = \frac{800.8 \cdot 41.3}{103.97 \cdot 69.9} = 4.55 \text{ cm}^3.$$

Das Molvolumen des flüssigen Äthylens am Tripelpunkt errechnet sich aus Dichtemessungen 4) zu  $v_{\rm flüssig} = 43^{\circ}63$  cm³; durch Subtraktion von  $\varDelta v$  erhält man das Molvolumen des Festkörpers  $v_{\rm fest} = 39^{\circ}08$  cm³ und  $\varrho_{\rm fest} = 0^{\circ}7178$ .

#### 8. Äthan.

Als äußeres Kältebad diente flüssiger Stickstoff; im Hilfsbad befand sich flüssiges Methan. Die Temperatur wurde mit dem  $O_2$ -Tensionsthermometer gemessen.

Der Verlauf der Schmelzkurve wird durch die Formel

$$T_{C_2H_6} = 90^{\circ}350^{\circ} + 1^{\circ}635 \cdot 10^{-2} \ p - 1^{\circ}55 \cdot 10^{-5} \ p^2$$

¹) Tripelpunktsdruck  $p_e \approx 1$  mm Hg. ²) Egan und Kemp, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1264. ³) A. Eucken und F. Hauck, Z. physik. Chem. 134 (1928) 161. ⁴) E. Mathias, C. A. Crommelin und H. G. Watts, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 189a. Amsterdamer Acad. 36 (1927) 1153.

	-				
Schmelz- druck p Atm.	Tension des $O_2$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ gem. — $T^{\circ}$ ber.	
42.1	828.6	91.03	91.01	0.05	
36.2	820.0	90.93	90.93	0.00	
30.3	812.0	90.83	90.85	0.01	
24.6	804.3	90.74	90.74	0.00	
18.7	796.2	90.64	90.65	-0.01	
13.2	790.2	90.57	90.56	0.01	
6.1	780.8	90.45	90.45	0.00	
0:0011)	779.0	00128	00.9#	0.00	

Tabelle 12. Schmelzdrucke und -temperaturen des Äthans.

recht gut wiedergegeben. Die Neigung im Anfang der Kurve beträgt  $dp/dT=61^{\circ}1$  Atm./Grad. Als Tripelpunktstemperatur wurde  $90^{\circ}35\pm0^{\circ}03^{\circ}$  abs. gefunden. Amerikanische Autoren geben viel niedrigere Werte an, nämlich  $T_c=89^{\circ}47^{\circ}$  abs.  $^2$ ) und  $T_c=89^{\circ}89^{\circ}$  abs.  $^3$ ), wenn man auf den Eispunkt  $0^{\circ}$  C = 273 $^{\circ}16^{\circ}$  abs. umrechnet. Die Übereinstimmung ist auffallend schlecht; wir sehen aber keine Veranlassung, an dem von uns mit aller Sorgfalt gemessenen Wert nicht festzuhalten. Da jede Verunreinigung eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bewirken muß, vermuten wir, daß das von den amerikanischen Autoren untersuchte Material nicht rein war, zumal die Herstellung eines sauberen Äthans schwierig ist.

Für den Volumenunterschied erhält man aus  $dp/dT=61^{\circ}1~{\rm Atm./Grad},~T=90^{\circ}35^{\circ}~{\rm abs.~und}~L=682^{\circ}9~{\rm cal/Mol^3}),$   $\Delta v=\frac{682^{\circ}9\cdot31^{\circ}3}{90^{\circ}35\cdot61^{\circ}1}=5^{\circ}11~{\rm cm^3}.$ 

Die Molvolumina können noch nicht berechnet werden, da Dichtemessungen in der Nähe des Schmelzpunktes fehlen.

#### 9. Kohlenoxysulfid.

Als äußeres Temperaturbad wurde flüssiger Sauerstoff verwendet, während das Hilfsbad mit flüssigem Äthylen beschiekt war. Die Schmelztemperaturen wurden mit dem  $C_2H_4$ -Tensionsthermometer gemessen.

Die Ergebnisse werden durch die Beziehung

$$T_{COS} = 134^{\circ}310^{\circ} + 1^{\circ}404 \cdot 10^{-2} p - 6^{\circ}75 \cdot 10^{-5} p^{2}$$

 $^1)$  Tripelpunktsdruck des  $C_2\,H_6\colon\,p_e\!\approx\!1$  mm  $\,Hg.$   $^2)$  R. Wiebe, K. H. Hubbard und M. J. Breewort, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 622.  $^3)$  R. K. Witt und J. D. Kemp, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 1264.

Schmelz- druck p Atm.	Tension des $C_2H_4$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ gem. — $T^{\circ}$ ber
12·9 <sub>6</sub>	52.3	134.48	134.48	0.00
12.9,	52.3	134.48	134.48	0.00
8.8	52.0	134.43	134.43	0.00
4.38	51.7	134.37	134.37	0.00
0.004 /	51.4	194-91	124-21	0.00

Tabelle 13. Schmelzdrucke und -temperaturen des Kohlenoxysulfids.

wiedergegeben. Für die Neigung am Tripelpunkt erhält man  $dp/dT=71^{\circ}2$  Atm./Grad. Die gemessene Schmelztemperatur von  $134^{\circ}31^{\circ}\pm0^{\circ}03^{\circ}$  abs. stimmt mit der von Kemp und Giauque<sup>2</sup>) erhaltenen genau überein.

 $\begin{array}{c} {\rm Aus}\ dp/dT=71^{\circ}2\ {\rm Atm./Grad}\,,\ T_{c}=134^{\circ}31^{\circ}\ {\rm abs.\ und}\ L_{e}=1129^{\circ}8\\ {\rm cal/Mol^{\,2})\ erh\"{a}lt\ man}\\ \Delta v=\frac{1129^{\circ}8\cdot41^{\circ}3}{134^{\circ}31\cdot71^{\circ}2}=4^{\circ}8_{s}\ {\rm cm^{3}}. \end{array}$ 

Dieser Wert ist wegen des kleinen Temperaturbereiches nicht so genau festgelegt, wie bei den vorangehenden Gasen. Die Molvolumina des flüssigen und festen COS können mangels entsprechender Dichtemessungen nicht angegeben werden.

## 10. Phosphorwasserstoff.

Im äußeren Bad war wieder flüss ger Sauerstoff und im Hilfsbad befand sich flüssiges Äthylen. Das  $C_2H_4$ -Tensionsthermometer diente auch hier zur Temperaturbestimmung.

Tabelle 14. Schmelzdrucke und -temperaturen des Phosphorwasserstoffes.

Schmelz- druck p Atm.	Tension des $C_2H_4$ -Therm. in mm $Hg$	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. gem.	Schmelz- temperatur $T^{\circ}$ abs. ber.	$T^{\circ}$ gem. — $T^{\circ}$ ber
26.2	89.5	140.11	140.11	0.00
24.0	89.0	140.05	140.05	0.00
21.9	88.5	139.99	139.99	0.00
19.1	87.9	139.92	139.92	0.00
14.4	87.0	139.80	139.80	0.00
9.5	85.9	139.66	139.67	-0.01
4.7	84.9	139.54	139.54	0.00
0.0363	83.9	139.41	139.41	0.00

 $<sup>^1)</sup>$  Tripelpunktsdruck des  $COS\colon p_e\!\approx\!1$  mm Hg.  $^2)$  J. D. Kemp und W. F. Giauque, J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 79.  $^3)$  Dieser Wert wurde aus dem Tripelpunktsdruck  $p_e\!=\!27^{\circ}25$  mm  $Hg\!=\!0^{\circ}036$  Atm. erhalten.

Der Verlauf der Schmelzkurve wird durch die Formel

$$T_{PH_2} \! = \! 139^{\circ}408^{\circ} \! + 2^{\circ}834 \cdot \! 10^{-2} \ p \! - 7^{\circ}35 \cdot \! 10^{-5} \ p^2$$

sehr gut wiedergegeben. Ihre Neigung am Tripelpunkt beträgt  $dp/dT=35^\circ 3$  Atm./Grad und die zugehörige Temperatur  $T_e=139^\circ 41$   $\pm 0^\circ 05^\circ$  abs. Dieser Wert steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Stephenson und Giauque gefundenen  $T_e=139^\circ 38$   $\pm 0^\circ 05^\circ$  abs. 1), wenn man den amerikanischen Wert auf den Eispunkt 273°16° abs. umrechnet. Clusius und Frank erhielten dagegen  $T_e$  zu 139°66° abs. 2); dieser Wert ist offenbar zu hoch und muß als überholt angesehen werden.

Durch Einsetzen der Werte  $dp/dT=35^{\circ}3$  Atm./Grad,  $T_e=139^{\circ}41^{\circ}$  abs. und  $L_e=268^{\circ}2$  cal/Mol²) in die Clausius-Clapeyronsche Gleichung, ergibt sich für die Volumendifferenz am Tripelpunkt ein auffallend niedriger Wert:

$$\Delta v = \frac{268.2 \cdot 41.3}{139.41 \cdot 35.3} = 2.25 \text{ cm}^3.$$

Die Flüssigkeitsdichte des  $PH_3$  am Tripelpunkt wurde aus der Beziehung  $\varrho_{\mathrm{flüssig}}\!=\!0.744\,(1+0.0008\,(T-T_e))$ 

errechnet³). Für die Siedetemperatur wurde der Mittelwert 185°55° abs. eingesetzt, der aus den von Stock-Henning und Stephenson-Giauque bestimmten Daten erhalten war⁴). Das Molvolumen am Schmelzpunkt ergibt sich dann zu  $v_{\rm flüssig} \!=\! 44°08~{\rm cm}^3$  und entsprechend  $v_{\rm fest} \!=\! 41°83$ , woraus  $\varrho_{\rm fest} \!=\! 0°813~{\rm folgt}$ .

# G. Diskussion der Ergebnisse.

1. Die Ergebnisse sind zur Übersicht in Tabelle 15 zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber wurden auch die Daten für  $H_2$ , HD,  $D_2$  und Ne angegeben  $^5$ ). Wir interessieren uns im folgenden vornehmlich für die Größe des Volumensprunges am Schmelzpunkt.

Vor allem muß man sich darüber klar sein, daß es ein Theorem der übereinstimmenden Zustände im allgemeineren Sinne für den Schmelzvorgang überhaupt nicht geben kann. Jeder Versuch, ein solches Prinzip von allgemeiner Gültigkeit aufzustellen, ist von

<sup>1)</sup> C. C. Stephenson und W. F. Giauque, J. chem. Physics 5 (1937) 149.

<sup>2)</sup> K. Clusius und A. Frank, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 405.

<sup>3)</sup> McIntosh, Steele und Archibald, Z. physik. Chem. 55 (1906) 140.

<sup>4)</sup> Siehe dazu K. Clustus und A. Frank, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 405.

 $<sup>^5)</sup>$  Die Daten für HDnach F. G. BRICKWEDDE und R. B. Scott, Physic. Rev. (2) 55 (1939) 672.

Tabelle 15. Einige Schmelzdaten von Gasen am Tripelpunkt.

Gase	$T_e^{\circ}$ abs.	$rac{dp}{dT}$ Atm./Grad	∆v cm³	$v_{ m fl\ddot{u}ssig}$ .cm $^{3}$	v <sub>fest</sub> cm <sup>3</sup>	v <sub>flüssig</sub> v <sub>fest</sub>
Ne	24.57	62.6	2.15	16.18	14.03	1.153
$\boldsymbol{A}$	83.78	39.2	3.23	28.14	24.61	1.144
Kr	115.95	31.1	4.48	34.13	29.65	1.151
X	161.36	25.1	5.60	42.69	37.09	1.151
$CH_4$	90.67	37.9	2.69	33.63	30.94	1.087
$CH_3D$	90.42	38.4	2.59	(32.4)	(29.8)	(1.087
$CD_4$	89.78	39.0	2.54	(31.7)	(29.2)	(1.087
$C_2 \hat{H}_4$	103.97	69.9	4.55	43.63	39.08	1.116
$C_2H_6$	90.35	61.1	5.11			
COS	134.31	71.2	4.88	-		
$PH_3$	139.41	35.3	2.25	44.08	41.83	1.055
$H_2$	13.95	29.3	2.83	26.15	23.31	1.122
$\overline{HD}$	16.60	34.2	2.66	24.49	21.83	1.122
$D_2$	18.65	39.2	2.66	23.14	20.48	1.130

vornherein zum Scheitern verurteilt, weil dabei der Einfluß der Kristallstruktur des Bodenkörpers außer Acht gelassen wird. Schon der Umstand, daß verschiedene polymorphe Formen ein und derselben Substanz einen etwas verschiedenen Schmelzpunkt zeigen, beweist, daß der Schmelzvorgang viel stärker von den individuellen Einflüssen des festen Kondensats abhängt als etwa der Verdampfungsprozeß von den speziellen Eigenschaften der Flüssigkeit. Dies zeigt sich beispielsweise in der besseren Gültigkeit der Troutonschen gegenüber der Richardsschen Regel. Denn die von der letzteren verlangte Konstanz des Quotienten aus Schmelzwärme und Schmelztemperatur ist höchstens innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems, etwa bei den Edelgasen und Alkalimetallen, gut erfüllt; bei den übrigen Elementen gilt sie nur mangelhaft.

In der Tat können wir Gesetzmäßigkeiten für den Schmelzvorgang nur bei gewissen Gruppen von Elementen und Verbindungen beobachten. Nach unserer Erfahrung müssen dazu folgende Voraussetzungen zutreffen:

- 1. Die betreffenden Stoffe müssen im gleichen Gitter kristallisieren.
- 2. Die Gitterkräfte müssen dem gleichen Bindungstyp angehören (Ionengitter, Molekülgitter, Gitter mit metallischer, VAN DER WAALSscher Bindung).
- 3. Die einzelnen Gitterbausteine müssen ähnliche stereometrische Gestalt haben.

Aus dieser Einteilung sieht man schon, daß wieder in manchen Vertikalreihen des periodischen Systems und dazu noch bei isotopen Verbindungen diese Voraussetzungen besonders gut erfüllt sein werden.

2. Die Edelgase, die bis auf das Helium im kubischflächenzentrierten Gitter kristallisieren, bieten vielleicht das beste Beispiel

für ähnliche Schmelzverhältnisse und es ist von besonderem Wert. daß wir jetzt für diese Gruppe die Ergebnisse in schöner Vollständigkeit vorliegen haben. Auf Abb. 4 sind die gemessenen Schmelzkurven des Argons, Kryptons und Xenons dargestellt, wobei das Bild durch die Aufnahme des von Keesom und LISMAN untersuchten Neons abgerundet wurde. Die Neigung der Schmelzkurven nimmt regelmäßig vom Neon nach dem Xenon hin ab und man darf erwarten, daß die der Radiumemanation noch kleiner als die des Xenons sein wird.

Eine besonders eindrucksvolle Gesetzmäßigkeit tritt jedoch zutage, wenn man die Quotienten aus dem Volumen von Flüssigkeit und Festkörper am Tripelpunkt bildet. Wie die letzte Spalte der Tabelle 15 zeigt, hat dieser Volumenquotient für die Edelgase sehr nahe denselben Wert

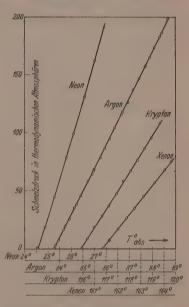


Abb. 4. Schmelzkurven der Edelgase; Neon nach Kresom und Lisman, die übrigen Gase nach vorliegender Arbeit.

und beträgt im Mittel 1<sup>1</sup>14<sub>9</sub>. Die Feststellung, daß beim Schmelzen stets die gleiche prozentuale Volumenzunahme stattfindet, bedeutet, daß auf den Schmelzvorgang der Edelgase das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit für den zugrunde liegenden Elementarprozeß wirklich Anwendung finden darf. Es sei noch bemerkt, daß das Molvolumen des Kondensats vom Neon bis zum Xenon um das 2<sup>°</sup>64fache zunimmt, und daß in diesen Grenzen die empirisch erhaltene Gesetzmäßigkeit sehr gut gilt. Wir wollen später versuchen, diesem neuen Befund eine mechanisch-geometrische Deutung zu geben.

3. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit stellt man auch bei den Wasserstoffisotopen fest, wie die letzte Spalte der Tabelle 15 zeigt. Der mittlere Wert für den Quotienten  $v_{\rm flüssig}/v_{\rm fest}=1^{\circ}12_{5}$  ist etwas kleiner als bei den Edelgasen. Bei isotopen Verbindungen ist es besonders einleuchtend, daß ein Gesetz der mechanischen Ähnlichkeit besteht. Denn der Durchmesser verschiedener isotoper Moleküle ist mit guter Näherung als gleich anzusehen und der die Kraftverhältnisse zwischen den Molekülen im festen und flüssigen Kondensat beschreibende Potentialverlauf ist für verschiedene Isotope derselbe, da er ja nur von der Elektronenanordnung im Molekül und nicht von der Molekülmasse abhängt.

4. Aus demselben Grunde bilden die verschiedenen isotopen Methane eine weitere natürliche Gruppe, wie ein Blick auf Abb. 5

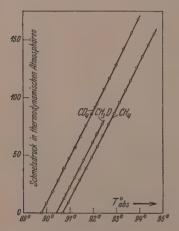


Abb. 5. Schmelzkurven der Methane  $CD_4$ ,  $CH_3D$  und  $CH_4$ .

und Tabelle 15 lehrt. Leider ist das Material hier noch lückenhaft, da die Beschaffung von reinem  $CH_2D_2$  und CHD3 in größeren Mengen auf erhebliche Schwierigkeiten stößt. Die Schmelzkurven der drei gemessenen Methane laufen fast parallel und die Tabelle 15 zeigt, daß die Anfangsneigung nur wenig verschieden ist. Sie ist um so größer, je tiefer der Schmelzpunkt liegt. Daraus ergibt sich, daß die Kurven etwas divergieren, während bei den Wasserstoffisotopen innerhalb der Meßgenauigkeit, wenigstens bei niedrigen Drucken, ein paralleler Verlauf festgestellt wurde.

Nimmt man an, daß so wie bei den Wasserstoffisotopen der Quotient aus Flüs-

sigkeits- und Festkörpervolumen für alle Methane konstant ist, was aus Analogiegründen zu erwarten ist, so lassen sich die noch unbekannten Volumina am Schmelzpunkt für die D-substituierten Methane abschätzen. Die so erhaltenen Werte, denen man freilich keine allzu große Bedeutung beimessen darf, sind in der Tabelle 15 eingeklammert angegeben.

5. Für die übrigen Gase können wir derartige Regelmäßigkeiten im Augenblick nicht aufdecken. Dazu ist das vorhandene Versuchsmaterial noch nicht ausreichend, zumal neuere Werte für die Dichten

der flüssigen Gase fehlen. Es ist zu wünschen, daß diese Lücke möglichst bald ausgefüllt wird. Immerhin werden sich noch einige Gesichtspunkte für diese Frage aus der folgenden Erörterung ergeben.

# H. Die stereometrischen Verhältnisse und ihr Einfluß auf die Größe des Volumensprunges am Schmelzpunkt.

1. Die moderne Betrachtungsweise der Kristallstruktur hat einen Teil ihrer Erfolge einigen wenigen Grundannahmen zu verdanken. Nach diesen hängt der Bau eines Kristalls von den Mengenverhältnissen, dem Größenverhältnis und der Polarisierbarkeit der Gitterbestandteile ab. Durch Berücksichtigung dieser drei Eigenschaften läßt sich tatsächlich das Auftreten bestimmter Gittertypen voraussagen und die Erscheinung der Polymorphie qualitativ deuten.

Dabei darf nicht übersehen werden, daß diese Leistungen trotz einer starken Vergröberung der tatsächlichen Verhältnisse erzielt worden sind. Dies gilt besonders für die Annahme eines bestimmten Durchmessers für einen Gitterbaustein. Denn aus quantenmechanischen Gründen nimmt die Ladungsdichte der äußeren Elektronen exponentiell ab, so daß eine scharfe Grenze für den Durchmesser eines Atoms oder Moleküls gar nicht angegeben werden kann. Offenbar ist es aber statthaft, die Größe eines Atoms oder Moleküls durch eine Wirkungssphäre zu charakterisieren, wobei es zunächst durchaus überraschend ist, daß dieselbe einen für jeden Gitterbaustein recht konstanten Wert besitzt und von der Natur des mit ihm in Wechselwirkung tretenden Liganden ziemlich unabhängig zu sein scheint.

- 2. Merkwürdigerweise hat man eine Übertragung der für die Kristallstruktur so fruchtbaren Überlegungen auf den Schmelzvorgang kaum vorgenommen. Dieser Schritt erscheint durchaus erfolgversprechend zu sein, und mit einem Versuch in dieser Richtung wollen wir die vorliegende Arbeit abschließen. Dazu beschränken wir uns auf einatomige Substanzen, die Edelgase, und machen folgende Voraussetzungen:
  - Die Wirkungssphäre werde durch eine Kugel dargestellt und habe im festen und flüssigen Zustand dieselbe Größe.
  - 2. Am Schmelzpunkt sollen sich die Wirkungssphären im Kristall entsprechend der Lindemannschen Vorstellung eben berühren.

Es macht keine Schwierigkeit, die mittlere Raumfüllung eines Edelgasatoms im Festkörper am Schmelzpunkt zu berechnen. Da diese im kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisieren, sind in einer Elementarzelle vier Atome und die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt  $2r\sqrt{2}$ , wenn mit r der Radius der Wirkungssphäre eines Atoms bezeichnet ist. Das Molvolumen des festen Edelgases beträgt dann

 $v_{\mathrm{fest}} = 4\sqrt{2} r^3 N_L.$ 

3. Viel schwieriger ist die Angabe des Platzbedarfes, den das Edelgasatom bei derselben Temperatur im flüssigen Zustande hat. Diese Schwierigkeit ist grundsätzlicher Art und kommt einem dann am stärksten zum Bewußtsein, wenn man sich die gegenseitige Lage und Bewegung der Atome in einer Flüssigkeit vorzustellen versucht. Während die Abzählung der Atome in einem gegebenen Volumen im Kristall wegen des über größere Entfernungen hin herrschenden Ordnungszustandes ohne weiteres gelingt, vereitelt der für die Flüssigkeit charakteristische Unordnungszustand im ganzen eine entsprechende Rechnung. Deshalb laufen alle neueren Versuche zur Beschreibung des flüssigen Zustandes auf eine statistische Erfassung des Unordnungseffektes heraus.

Dabei darf nicht die Tatsache übersehen werden, daß in jeder Flüssigkeit doch eine "Quasiordnung" angestrebt wird, wie Keesom, Debye und andere gezeigt haben¹). Die Atome versuchen auch in der Flüssigkeit den verfügbaren Raum möglichst gut auszufüllen und schließen etwaige während der Wärmebewegung frei werdende Lücken sogleich wieder. Im Gegensatz zum Kristall, in dem eine Fernordnung herrscht, kann in der Flüssigkeit allerdings nur eine Nahordnung auftreten. An Stellen, an denen sich gerade einige Atome zusammendrängen, werden diese vorübergehend einen Ausschnitt aus einer dichtesten Kugelpackung bilden, die aber stets so beschaffen ist, daß die gegenseitige Verschiebbarkeit in einer Richtung immer beibehalten wird. Gerade diesen Umstand und die Tendenz der besten Raumerfüllung machen wir uns für die weitere Überlegung zunutze.

Dazu betrachten wir einige Atome, deren Schwerpunkte in einer Ebene liegen, in der sie sich zudem frei bewegen können. Senkrecht durch diese Ebene soll nun ein Atom durchtreten können, ohne daß es durch die in der Ebene befindlichen Atome gehindert wird, und ohne daß das zwischen diesen notwendige Loch größer als unbedingt erforderlich gemacht wird. Man sieht an Abb. 6 ohne

<sup>1)</sup> Siehe z. B.: W. Kast und H. A. Stuart, Physik. Z. 40 (1939) 714.

weiteres, daß diese Bedingungen gerade dann am besten erfüllt sind, wenn das die Ebene durchstoßende schraffiert gezeichnete Atom im Augenbliek des Durchtrittes von sechs Nachbarn regelmäßig umgeben ist. Weniger als sechs Atome lassen kein genügend großes Loch zwischen sich frei, während bei mehr als sechs Atomen die Öffnung unnötig groß ausfällt. Jede andere Anordnung der Atomsehwerpunkte, als an den Eeken des regulären Sechseckes ist sicher ungünstiger, da dann die verbleibende Öffnung entweder zu klein oder, falls die Atome sich teilweise nicht mehr berühren, zu groß ausfällt. Der auf das durchtretende Atom entfallende Querschnitt ist damit durch das umbeschriebene reguläre Sechseck gegeben, da von

dem zwischen je drei Atomen befindlichen Zwickel auf ein Atom der dritte Teil entfällt.

Das wesentliche Ergebnis der voranstehenden Überlegung besagt also, daß jedem einzelnen Atom mindestens ein Querschnitt zur Verfügung stehen muß, der einem umbeschriebenen regulären Sechseck entspricht, damit sein Schwerpunkt eine endliche Strecke in der Flüssigkeit diffundieren kann und nicht nur unter dem Einfluß der Kraftfelder der Nachbarmoleküle hin- und

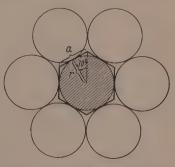


Abb. 6. Zur Erläuterung der einatomigen Modellflüssigkeit.

herschwingt. Größere Querschnitte werden der Bewegung nicht hinderlich sein, sondern sich im Gegenteil so auswirken, daß die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen herabgesetzt wird. Damit dürfte die Abnahme der Zähigkeit zusammenhängen, die bei allen normalen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur und entsprechend abnehmender Dichte beobachtet wird. Kleinere Querschnitte sind dagegen unmöglich, da dann die ohnehin stark behinderte fortschreitende Bewegung des Atoms ganz aufhören muß.

Es fragt sich, welchem physikalischen Zustand in einer Flüssigkeit unser Modell entspricht, wenn gerade im Mittel der Wirkungssphäre eines jeden Atoms der fragliche Minimalquerschnitt zur Verfügung steht. Es ist klar, daß dieser Zustand unmittelbar vor der Erstarrung der Flüssigkeit erreicht wird. Die zugehörige Temperatur wird allerdings nicht die Tripelpunktstemperatur sein, sondern

tiefer liegen, da sich ja jede Flüssigkeit unterkühlen läßt. Tatsächlich lassen sich auch die reinen flüssigen Edelgase um einige Zehntel Grade unterkühlen, wie wir bei unseren Versuchen gefunden haben; die wahre Unterkühlbarkeit wird natürlich noch größer sein. Unser Modell entspricht daher am ehesten einer unterkühlten einatomigen Flüssigkeit in dem Augenblick, bevor sie in den Glaszustand übergeht.

In erster Näherung werden wir keinen großen Fehler begehen, wenn wir für den Tripelpunkt das Volumen der Modellflüssigkeit benutzen. Dieses läßt sich nun an Hand von Abb. 6 ohne weiteres angeben. Bezeichnet man die Länge der Sechseckseite mit a, so ist, wie das gestrichelt eingezeichnete Dreieck zeigt

$$a=2 r tg 30^{\circ}$$

und der Flächeninhalt des Sechseckes

$$F = 6 \cdot \frac{a}{2} r = 6 r^2 \operatorname{tg} 30^{\circ} = 2\sqrt{3} r^2$$
.

Dieser Querschnitt muß jedem Atom der Flüssigkeit zur Verfügung stehen; das ist dimensionsmäßig dann der Fall, wenn das Einzelatom sich im Mittel in einem Volumen von der Größe  $F^{3/2}$  aufhält. Damit werden die Flüssigkeitseigenschaften an das Vorhandensein des Mindestvolumens

$$v_{
m flüssig} = F^{\scriptscriptstyle 3/_2} N_L = 2^{\scriptscriptstyle 3/_2} \cdot 3^{\scriptscriptstyle 3/_4} r^{\scriptscriptstyle 3} \, N_L$$

geknüpft. Das so festgelegte Flüssigkeitsvolumen wird nach dem oben gesagten für eine etwas tiefere Temperatur als den Tripelpunkt charakteristisch sein und daher etwas kleiner als das Volumen am Schmelzpunkt ausfallen.

Für das Verhältnis der Molvolumina am Schmelzpunkt ergibt sich also

 $\frac{v_{\rm flüssig}}{v_{\rm fest}} = \frac{2^{8/3} \cdot 3^{3/4} \cdot r^3 N_L}{4 \cdot \sqrt{2} \cdot r^3 N_L} = 1.14_0.$ 

Es ist bemerkenswert, daß wir für die Edelgase diesen Volumenquotienten im Mittel zu 1'14, gefunden haben, was in ausreichender Übereinstimmung mit dem soeben abgeleiteten Werte steht.

Wir halten es für unwahrscheinlich, daß die zwischen unserer Überlegung und dem Experiment gefundene Übereinstimmung auf einem Zufall beruht. Gerade bei den Edelgasen müssen die Voraussetzungen für die Modellflüssigkeit gut zutreffen. Der Potentialverlauf wird hier selbst auf kleine Entfernungen durch ein kugelsymmetrisches Feld zu idealisieren sein. Bei allen übrigen Gasen sind die Verhältnisse dagegen komplizierter.

4. So ist es auffallend, daß der Volumenquotient für die Wasserstoffisotope nur 1 12, beträgt und hinter dem Wert für das Edelgasmodell merklich zurückbleibt. Wasserstoff kristallisiert nach Keesom in hexagonal dichtester Kugelpackung, einem Gittertyp, der dieselbe Raumerfüllung wie das kubischflächenzentrierte Gitter aufweist. Man ist es gewöhnt, das Wasserstoffmolekül als kugelförmig anzusehen. Im Sinne dieser Anschauung sollte also der Volumenquotient beim Wasserstoff ebenso groß wie bei den Edelgasen ausfallen, während er tatsächlich kleiner ist. Für dieses Verhalten gibt es zwei Erklärungsmöglichkeiten. Entweder entspricht das  $H_2$ -Gitter nicht streng der dichtesten Packung oder die Gestalt des Moleküls ist nicht genau kugelförmig. Das erste Argument könnte nur durch neue Versuche erhärtet werden. Was das zweite anlangt, so wäre die wellenmechanisch berechnete Verteilung der Elektronendichte im  $H_2$ -Molekül mit einem zweiachsigen Rotationsellipsoid, dessen Achsenverhältnis um 5 bis 10% von der Einheit abweicht, durchaus noch verträglich. Man käme zu der Anschauung, daß ein "zu kleines" Volumen einer Flüssigkeit durch eine ellipsoidale Molekülstruktur, die ein leichteres Vorbeigleiten der Moleküle aneinander gestattet, bedingt sein kann. Wenn man die allgemeine Berechtigung dieser Auffassung bei Molekülen von länglicher Form auch zugeben wird. so ist sie doch gerade beim Wasserstoff einigermaßen unwahrscheinlich. Infolge der Nullpunktrotation, die auch für den Parawasserstoff anzunehmen ist und deren Frequenz gegenüber der Stoßzahl in der Flüssigkeit sicher groß ist, sollte die ellipsoidale Gestalt der  $H_2$ -Molekel verwischt werden. Im Einklang damit steht die Beobachtung, daß flüssiger Ortho- und Parawasserstoff bis auf etwa 0.5% das gleiche Volumen haben; danach spielt die Anregung des ersten Rotationsquants für das Volumen jedenfalls keine besondere Rolle. So bleibt die Abweichung des Volumenquotienten von dem für die Edelgase berechneten und gefundenen Werte beim Wasserstoff zur Zeit noch ungeklärt. Es ist übrigens bemerkenswert, daß der Quotient von dem Absolutwert der Nullpunktsenergie offenbar unabhängig ist.

Noch verwickelter liegen die Verhältnisse beim Methan. Hier beträgt der Volumenquotient nur 1 087. Im Methangitter sind nach Mooy und Keesom die Kohlenstoffatome in einer kubischflächenzentrierten Anordnung untergebracht, die aber nicht genau der dichtesten Packung entsprechen soll. Damit wird die Verkleinerung des Volumenquotienten qualitativ erklärt. Sicher spielt aber noch die tetraedrische Abweichung des Methans von der Kugelgestalt eine Rolle. Die Methanmoleküle können in der Flüssigkeit Platz sparen, wenn sie bei ihrer Bewegung wie räumliche Zahnräder ineinandergreifen. Unveröffentlichte Beobachtungen von uns geben Anhaltspunkte, daß das Pseudoedelgas Methan im flüssigen Zustande hinsichtlich seiner Oberflächenspannung und Zähigkeit sich keineswegs so wie die Edelgase verhält: so ist z. B. seine Oberflächenspannung erheblich größer als die des Argons oder Kryptons. Ähnlich ist es beim Phosphorwasserstoff, der den auffallend kleinen Quotienten 1 055 zeigt. Diese Verhältnisse deuten eine Verstärkung der Wechselwirkung benachbarter Moleküle an, die man auch als eine partielle Assoziation beschreiben kann.

Die Assoziation muß sich im allgemeinen dahin auswirken, daß die Struktur der Flüssigkeit durch das Auftreten verschiedener Molekülgrößen, die miteinander im dynamischen Gleichgewicht stehen, komplizierter ist, als es dem einfachen Kugelmodell entspricht. Infolge der Assoziation muß das Volumen der Flüssigkeit um so mehr dem des Festkörpers zustreben, je größer der Assoziationsgrad ist. Der Volumensprung am Schmelzpunkt wird bei solchen Flüssigkeiten kleiner ausfallen, als ihn die voranstehende Rechnung liefert. Tatsächlich werden bei den Metallen, deren Atome ja auch im geschmolzenen Zustand durch das Elektronengas gekoppelt sind, stets kleinere Werte für den Volumenquotienten beobachtet, als die Rechnung ergibt. Für die Alkalimetalle, die kubisch-raumzentrierte Gitter bilden, sollte das Verhältnis

$$rac{v_{
m fl\bar{u}ssig}}{v_{
m fest}} = rac{2^{3/2} \cdot 3^{3/4} \cdot 3^{3/2} \cdot r^3 N_L}{4^{5/2} r^3 N_L} = 1.047$$

gefunden werden, während Bridgman Werte angibt, die etwa bei 1°027 liegen.

Zunehmende Schwarmbildung ist auch mit steigendem Druck zu erwarten, wodurch die normalerweise beobachtete Abnahme des Volumenquotienten längs der Schmelzkurve ihre qualitative Deutung findet; nach Bridgman fällt für Argon bei 4000 Atm. der Quotient auf etwa 1°04. Für die zunehmende Assoziation durch Drucksteigerung, ähnlich wie durch Temperatursenkung, spricht übrigens deutlich das Verhalten der Viscosität. Die ausnahmslos mit steigendem Druck beobachtete Zähigkeitszunahme wird durch die stärkere gegenseitige Behinderung der Molekülaggregate etwa durch Kettenbildung

Die Schmelzkurven der Gase A, Kr, X, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> usw. 35

gegenüber der nichtassoziierten ungedrückten Flüssigkeit zwanglos erklärt.

5. Seltener sind die Fälle, in denen ein größerer Volumenquotient als 1'140 gefunden wird. Dieser Effekt kann durch eine Änderung der Zahl der angeregten Freiheitsgrade beim Schmelzen vorkommen, wodurch das Molekül im flüssigen eine andere "wirksame Konfiguration" als im festen Zustand erhält. Gewöhnlich wird man mit einer Zunahme der Freiheitsgrade beim Auftauen zu rechnen haben. Flüssiges Kohlendioxyd beispielsweise besitzt am Schmelzpunkt einen Wert für die Molwärme bei konstantem Volumen  $C_n = 10^{\circ}2$  cal, der der Schwerpunktsbewegung und der "ungehinderten" Rotationsschwingung des Gesamtmoleküls entspricht<sup>1</sup>). Demnach kommt dem Molekül in der Flüssigkeit annähernd Kugelsymmetrie zu, während es an sich bekanntlich Stäbchenform besitzt. Da nach dem Verlauf der Molwärme des festen Kohlendioxyds eine Rotation im Gitter nicht vorliegt, wird man aus sterischen Gründen einen besonders großen Volumensprung beim Schmelzen erwarten. Das trifft auch tatsächlich zu: für den Schmelzpunkt ergibt sich das Molvolumen des Kohlendioxyds  $v_{\rm flissio} = 35^{\circ}2 {\rm ~cm^3}$  und  $v_{\rm fest} = 28^{\circ}2 {\rm ~cm^3}$ , woraus für den Volumenquotienten der ungewöhnlich große Wert 1 25 folgt. Darnach ist die relative Volumenzunahme beim Schmelzen bei CO2 um 70 % größer als bei den Edelgasen.

Entsprechende Verhältnisse hat man beim Stickoxydul zu erwarten. Leider wurde die Durchführung von Versuchen hier durch äußere Umstände unterbrochen. Aber die bei den Vorbereitungen zu den Messungen von uns gemachten Beobachtungen wiesen alle auf einen abnorm großen Volumensprung für den Schmelzvorgang hin. Insbesondere trat bei nicht ganz vorsichtigem Arbeiten sehr leicht ein Springen der mit festem Stickoxydul gefüllten Ausfriertaschen ein. Ähnliche Verhältnisse dürften bei allen gestreckt gebauten Verbindungen vorliegen, soweit ihre Rotationsfreiheitsgrade am Schmelzpunkt auftauen.

6. Die beim Schmelzen auftretende Volumenänderung geht Hand in Hand mit einer sprunghaften Zunahme der potentiellen und kinetischen Energie der Gitterbestandteile. Man wird also die größere Schmelzwärme beim größeren Volumensprung erwarten, was

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Siehe z. B.: Handbuch d. Experimentalphysik, Bd. VIII, Teil 1. Energie und Wärmeinhalt. S. 349.

sich in der Tat in der Reihe der Edelgase feststellen läßt¹). Richtiger ist es, wieder die prozentuale Volumenänderung mit der Größe der Schmelzentropie zu vergleichen (Tabelle 16). Dann ist man überrascht, wie weitgehend der Parallelismus zwischen der thermischen und der calorischen Zustandsgröße ist. Es müßte eine dankbare Aufgabe für die experimentelle Forschung sein, den hier aufgezeigten Zusammenhang an einem möglichst umfassenden Material zu prüfen; sicherlich ergeben sich dann entsprechende Verhältnisse auch bei Ionengittern und anderen Verbindungstypen.

Tabelle 16. Parallelismus zwischen prozentualem Volumensprung und Schmelzentropie.

	Schmelzentropie $L_e/T_e$	$rac{ ext{Prozentuale}}{ ext{Volumenänderung}} \ \left(rac{v_{ ext{n\"{u}ssig}}}{v_{ ext{fest}}} - 1 ight) \cdot 100$			
$CO_2$	10.2	25			
X	3.40	15.1			
Kr	3:36	15.1			
$\boldsymbol{A}$	3:35	. 14.4			
Ne	3.26	15.3			
$CH_4$	2.47	8.7			
$PH_3$	1.92	5.2			
Rb	1.77	2.84			
Na	. 1.71	2.71			
Cs	1.69	2.5			
K	1.20	2*3,			

7. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das beschriebene Flüssigkeitsmodell für die Edelgase die Größe des beobachteten Volumensprunges am Schmelzpunkt gut wiedergibt. Bei anderen Elementen treten teils durch sterische Effekte und Assoziation, teils durch das Auftauen neuer Freiheitsgrade beim Schmelzen Komplikationen ein, durch die der Volumensprung teils verkleinert, teils vergrößert werden kann. Parallel mit der Größe des Volumensprunges ändert sich die Schmelzentropie. Gelingt es einmal, die hier aufgezeigten Regelmäßigkeiten bis ins einzelne quantitativ zu erklären, so wird man eine Theorie der Flüssigkeiten von einer inneren Geschlossenheit haben, deren Schönheit nicht zuletzt darin

<sup>1)</sup> K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 459.

Die Schmelzkurven der Gase A, Kr, X, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>D, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> usw. 37

bestehen dürfte, daß das makroskopisch beobachtbare thermische und calorische Verhalten des Stoffes eindeutig auf seine molekularen Eigenschaften zurückgeführt ist.

Die Durchführung der voranstehenden Arbeit wurde einem von uns durch ein Notstipendium der I. G. Farbenindustrie ermöglicht, wofür wir unseren herzlichen Dank aussprechen. Die Firma Linde unterstützte dankenswerterweise die Untersuchung durch die kostenlose Überlassung von flüssiger Luft und von Argon, Krypton und Xenon. Zu vielem Dank sind wir ferner Herrn Mechanikermeister E. Holz verpflichtet, der die Druck- und Meßapparatur für uns gebaut hat.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München.

## Über instabile Grenzflächenlösungen.

Von

#### H. Dunken.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 27. 2. 40.)

Es werden die Bedingungen für die Entstehung von Grenzflächenlösungen untersucht und die Bildung von unstabilen Grenzflächenlösungen experimentell nachgewiesen.

Bei gegebenen äußeren Bedingungen entscheiden die Gestalt und das Kraftfeld der Moleküle über das Zustandekommen einer Lösung. Energetisch ergibt sich die Lösungswärme als Differenz von Solvatationswärme und Verdampfungswärme. Im einzelnen Fall läßt sich jeder der beiden Anteile aus den Moleküleigenschaften ableiten<sup>1</sup>). Bei Molekülen mit sehr unsymmetrischem Kraftfeld, d. h. bei Molekülen, deren Teile in verschieden starke Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen treten, fällt die Energiebilanz für die einzelnen Molekülteile hinsichtlich ihrer Lösungswärme verschieden aus. Da sich eine Lösung nur dann bildet, wenn die Lösungswärme positiv (oder schwach negativ) ist, nie aber, wenn die Lösungswärme stark negativ ausfallen würde, so ergeben sich verschiedene Löslichkeiten für die Teile eines solchen Moleküles mit stark unsymmetrischem Kraftfeld. So ist es zu verstehen, daß sich in der homologen Reihe der aliphatischen Carbonsäuren die niederen Glieder gut in Wasser lösen, die mittleren in der Oberfläche des Wassers angereichert sind (Traubesche Regel) und die langkettigen Fettsäuren nur noch an der Oberfläche des Wassers gelöst sind. Für die Bildung einer Oberflächenlösung sind also die Kräfte des gesamten Moleküls verantwortlich: z. B. bei einer langkettigen Fettsäure löst sich die Carboxylgruppe im Wasser, die Kohlenwasserstoffkette löst sich nicht im Wasser, das ganze Molekül daher am Wasser. Aus der Bedingung für die Bildung einer Oberflächenlösung ergibt sich ohne weiteres, daß Moleküle nur in Höhe einer einzigen oder sehr weniger

<sup>1)</sup> K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1.

Schichten am Wasser gelöst sein können, eine Oberflächenlösung also eigentlich nur aus den zwei aneinander gelösten Molekülschichten besteht. Für die Unterschiede in den Eigenschaften von Oberflächenlösungen verschiedener Moleküle sind bei Gleichartigkeit der im Wasser gelösten Teile die Unterschiede der nicht am Wasser gebundenen Molekülteile verantwortlich. Die Kräfte zwischen den unlöslichen Molekülteilen können so groß sein, daß die Moleküle nicht frei beweglich sind. Die Oberflächenlösung ist dann fest und sie bildet nach MARCELIN<sup>1</sup>) einen molekularen Lack, der in Schollen auf der Oberfläche des Wassers bewegt werden kann. Oder sie kann abgehoben werden und das Wasser bildet dann eine mono- oder wenig-molekulare Schicht an dem molekularen Lack, die dann auf diesem haftet. Das Bestehen eines molekularen Lackes z. B. von Stearinsäure an Wasser fordert also unbedingt das Bestehen von durch Wasser benetzbarer Stearinsäure. Denn eine Oberflächenlösung ist immer nur zwei Schichten der beteiligten Moleküle dick, in ihrem Bestehen aber von der weiteren Ausdehnung in Richtung senkrecht zur Ebene der Oberflächenlösung der beteiligten Stoffe unabhängig. Eine rohe Abschätzung der Kräfte zwischen den ungelösten Molekülteilen, also bei Fettsäuren zwischen den Kohlenwasserstoffresten, erhält man, wenn man die Temperaturabhängigkeit des Spreitungsdruckes<sup>2</sup>) untersucht, also des zweidimensionalen seitlichen oder Oberflächendruckes, den die Moleküle einer Oberflächenlösung auf eine zweidimensionale Wandung ausüben und der in dyn/cm gemessen wird, also die Dimension einer Oberflächenspannung hat. Nach Adam und Jessop<sup>3</sup>) ist unterhalb des Schmelzpunktes einer als molekularer Lack vorliegenden Substanz deren Spreitungsdruck direkt proportional der Temperatur. Es läßt sich für jede Substanz eine Temperatur messen oder extrapolieren, bei welche: der Spreitungsdruck gleich Null wird, d. h. bei welcher keine Moleküle mehr ausreichende kinetische Energie besitzen, um sich aus dem Verband des Lackes zu entfernen. Diese als Spreitungspunkt zu bezeichnende Temperatur ist nun, wie Tabelle 1 zeigt, annähernd gleich dem Schmelzpunkt des jeweils um ein Kohlenstoffatom ärmeren Kohlenwasserstoffes oder des dem Kohlenwasserstoffrest einer Fettsäure entsprechenden Kohlenwasserstoffes.

A. Marcelin, Oberflächenlösungen. Leipzig 1933.
 Diese Bezeichnung wurde von R. Brill, Z. Elektrochem. 44 (1938) 459 geprägt.
 Adam und Jessop, Proc. Roy. Soc. London (A) 110 (1926) 441.

Tabelle 1. Schmelz- und Spreitungspunkte einiger Säuren und Kohlenwasserstoffe

Säure	Formel	Schmelz- punkt	Spreitungs- punkt	Schmelz- punkt	Kohlen- wasserstoff
Undecyl	$CH_3(CH_2)_9COOH$	28.5	-40	-32	$C_{10}H_{22}$
Laurin	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	43.5	-18	-26.5	$C_{11}H_{24}$
Myristin	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	53.8	0	- 6.2	$C_{13}H_{28}$
Pentadecyl	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	51.0	- 6.7	- 5.5	$C_{14}H_{30}$
Palmitin	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	62.0	+ 5.6	+10	$C_{15}H_{32}$
Stearin	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69.2	+17	+22.5	$C_{17}H_{36}$

D. h., daß zum Beweglichwerden eines Moleküls einer als Oberflächenlösung vorliegenden Substanz die gleiche Energie notwendig ist, wie sie ein Molekül des um ein C-Atom ärmeren Kohlenwasserstoffes bei dessen Schmelzpunkt besitzt.

Die Moleküle eines molekularen Lackes können nicht nur durch Erhöhung der Temperatur freie Beweglichkeit an der Oberfläche des Wasser bekommen, sondern auch dadurch, daß die im Wasser unlöslichen Molekülenden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden und damit in ihrem seitlichen Zusammenhalt gelockert werden. Wir haben dann den allgemeineren Fall einer Grenzflächenlösung. Es müßte sich also von einem Stoff unterhalb seines Spreitungspunktes spontan eine Grenzflächenlösung bilden können. Das ist in der Tat der Fall: in der Grenzfläche von Wasser und Hexan, um nur ein Beispiel zu nennen, bilden sich spontan Grenzflächenlösungen von Stearinsäure und Palmitinsäure bei Temperaturen unterhalb ihrer Spreitungspunkte. Der Nachweis von Grenzflächenlösungen erfolgt entsprechend wie der von Oberflächenlösungen. Zur Bildung einer Grenzflächenlösung ist es also notwendig, daß die Moleküle eines Stoffes mit je einem Teil in den aneinandergrenzenden Flüssigkeiten löslich sind. Andererseits ist eine Grenzflächenlösung als Sonderfall der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten anzusehen. Ein Stoff kann in beiden Flüssigkeiten löslich sein. Das Verhältnis der Konzentrationen wird dabei durch das Verhältnis der Löslichkeiten geregelt. Bei verschwindender Löslichkeit in einer der beiden Phasen ist der Stoff nur noch in der anderen Phase gelöst. Bei Unlöslichkeit in beiden Phasen können die Moleküle eines Stoffes immer noch mit ihren Teilen in beiden Flüssigkeiten löslich sein, und sie werden dann immer noch eine Grenzflächenlösung bilden. Das gilt aber nur für das endgültig eingestellte Gleichgewicht

der Verteilung. Es konnte nämlich nachgewiesen werden, daß auch im Falle der Löslichkeit in einer der beiden Phasen ein Stoff sich erst in der Grenzfläche auflöst und aus dieser instabilen Grenzflächenlösung in das Innere der ihn lösenden Flüssigkeit geht.

Es kann zunächst qualitativ-anschaulich gezeigt werden, daß Stearinsäure sich trotz ihrer Löslichkeit in Hexan erst in der Grenzfläche Wasser Hexan löst, wenn man die dem "Kampfertanz" entsprechenden Bewegungsvorgänge beim Einbringen der Stearinsäure in die Grenzfläche oder das Zurückweichen von Talkumstaub beobachtet. Quantitativ können diese Vorgänge an der Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung des Systems Wasser | Stearinsäure | Hexan gemessen werden. Die Messung geschah wie folgt: Es wurde eine möglichst von Verunreinigungen freie Grenzfläche Wasser | Hexan

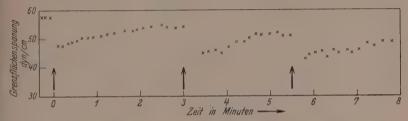


Abb. 1. Grenzflächenspannungen von Wasser | Stearinsäure | Hexan.

hergestellt und die Grenzflächenspannung gemessen. Die Grenzflächenspannung wurde nach der Abreißmethode mit einer Torsionswaage und Drahtbügeln nach Lenard gemessen. Es wurde dann etwa 0'1 mg feste Stearinsäure in die Grenzfläche gebracht und in sehr kurzen Zeitabständen die Grenzflächenspannung gemessen. Mit zwei Beobachtern konnte die Grenzflächenspannung in Abständen von etwa 5 Sekunden gemessen werden. Dabei ergibt sich, wie Abb. 1 zeigt, ein starkes Absinken der Grenzflächenspannung kurz nach dem Einbringen der Säure in die Grenzfläche (Pfeile in der Figur) und ein nachfolgendes Ansteigen der Grenzflächenspannung auf den Gleichgewichtswert der Grenzflächenspannung der betreffenden Stearinsäurekonzentration in Hexan. Bei erneuter Zugabe von Säure wird der gleiche zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung beobachtet. Das Ansteigen der Grenzflächenspannung erfolgt gleichzeitig mit dem Verschwinden der in der Grenzfläche enthaltenen Stearinsäure. (Das kann auch daran erkannt werden, daß sich in der mit Talkum eingestäubten Grenzfläche die durch die Grenzflächenlösung vom Talkum befreite Fläche wieder schließt.) Es löst sich die Stearinsäure erst in der Grenzfläche und aus der Grenzfläche heraus geht sie dann in das überstehende Hexan. Die Geschwindigkeit der Auflösung in die Grenzfläche ist also sehr viel größer als die Geschwindigkeit der Auflösung in das Hexan unmittelbar, und zwar geht bei hinreichender Größe der Grenzfläche alle Stearinsäure erst in die Grenzfläche und dann erst in das Hexan. Das beweist folgender Versuch: in einer sauberen runden Schale aus verzinktem Eisenblech von 0'75 m Durchmesser wurde Wasser mit Hexan überschichtet und die Grenzfläche mit Talkum eingestäubt. Gab man jetzt eine abgewogene Menge Stearinsäure in die Grenzfläche, so bildete sich eine Grenzflächenlösung, deren Ausdehnung ausgemessen wurde. Aus dieser Fläche und der Zahl der in die Grenzfläche gebrachten Moleküle ließ sich der Molekülquerschnitt berechnen. Es wurden folgende Werte gefunden:

Tabelle 2. Molekülquerschnitte aus der Grenzflächenlösung von Stearinsäure<sup>1</sup>).

Gewicht mg	Fläche cm³	Fläche/Molekül Ų
0.06	2670	20.4
0.08	4000	17.5
0.10	3930	18.0

Da sich aus diesem Versuch der volle Molekülquerschnitt ergibt, ist damit erwiesen, daß sich die Stearinsäure als monomolekulare Schicht in der Grenzfläche ausbreitet. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Schicht ist so groß, daß erst alle Säure in der Grenzfläche in Lösung geht.

Diese Tatsache ist noch in anderer Hinsicht von Bedeutung: Gibt man gleiche Mengen Stearinsäure in je ein Gefäß mit Hexan und mit Hexan, dem Wasser unterschichtet wurde, so löst sich in letzterem die Säure schneller als in dem nur mit Hexan beschicktem Gefäß. D. h. nichts anderes, als daß die Grenzfläche Wasser/Hexan die Lösungsgeschwindigkeit beschleunigt, also als Katalysator wirkt für die als einfachste chemische Reaktion aufzufassende Bildung einer Lösung.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Röntgenographisch hat Müller, J. chem. Soc. London 123 (1923) 2043 den Querschnitt der Stearinsäure zu 18<sup>,2</sup> Å<sup>2</sup> bestimmt.

# Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. III.

Das Auftreten von zwei flüssigen Phasen.

Von

#### A. Smits.

Nach Versuchen mit Fräulein E. P. Steyn Parvé, die mit P. G. Meerman und H. C. J. de Decker zu Ende geführt wurden.

(Mit 14 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 40.)

Weil es damals keine andere Erklärungsmöglichkeit für die höchst eigentümliche Lage der Sublimationslinie der metastabilen flüchtigen Form im  $P_2O_5$ -System zu geben schien, wurde in der ersten Abhandlung über "Die Komplexität des Phosphorpentoxyds") versucht, dieses Verhalten zu deuten durch die Annahme, daß die genannte metastabile Form nicht eine Modifikation, sondern eine pseudobinäre Mischkristallphase ist, die nicht in innerem Gleichgewicht steht. Unglücklicherweise schien keine Aussicht auf ein entscheidendes Experiment zu bestehen, weil die Geschwindigkeit der Umwandlung von der metastabilen in die stabile Form oberhalb 400° so groß geworden ist, daß es wohl eine unausführbare Arbeit sein mußte, das Verhalten der metastabilen Form bei noch höheren Temperaturen zu studieren.

Das Problem war aber viel zu interessant, um es ruhen zu lassen, um so mehr, weil die frühere notgedrungene Annahme bei Fortsetzung der Versuche immer weniger wahrscheinlich wurde.

Um weiter zu kommen, wurde die sogenannte Kapillarmethode angewandt, wobei gefunden wurde, daß die flüchtige Form oberhalb einer gewissen Temperatur vollständig zu einer farblosen klaren Flüssigkeit schmolz, die sich aber nach ein paar Sekunden in eine feste Masse umwandelte. Die niedrigste Temperatur des Bades, in dem die flüchtige Form innerhalb 10 Sekunden vollkommen geschmolzen war, betrug ungefähr 430°. — Nach diesen orientierenden Versuchen, die schon darauf hinwiesen, daß die flüchtige Form eine Modifikation ist, war das Ziel der weiteren Untersuchungen, die Dampfdrucke der geschmolzenen flüchtigen Modifikation bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Das war aber eine äußerst schwierige experimentelle Aufgabe, weil man sich dazu einer Methode würde bedienen müssen, die ermöglicht, den Dampfdruck einer Flüssigkeit während ihres sehr kurzen Lebens von weniger als 10 Sekunden zu bestimmen. Es gelang, einen Apparat zu konstruieren, mit dem in der Tat Dampfdrucke der flüssigen metastabilen Modifikation innerhalb 10 Sekunden bestimmt werden konnten. Es stellte sich heraus, daß in einer  $\log p$ , 1/T-Figur die Dampfdrucke von verschiedenen Präparaten eine gerade Linie bildeten. Aus dem Schnittpunkt dieser Dampfdrucklinie mit der schon früher bestimmten Sublimationslinie folgte, daß der Tripelpunkt der metastabilen Modifikation bei 423° und 5 Atm. liegt, während der Tripelpunkt der stabilen Modifika-

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. (A) 149 (1930) 337.

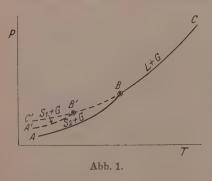
tion bei  $580^\circ$  und  $55^\circ$ 5 em Hg gelegen ist. Es treten hier also zwei flüssige Phasen auf, die bei derselben Temperatur einen stark verschiedenen Dampfdruck besitzen.

Das unäre System von  $P_2 O_5$  enthält also nicht nur zwei feste, sondern auch noch zwei flüssige Phasen, wobei nur eine feste und eine flüssige Phase stabil ist. Es wurden also zwei Gruppen von Dampfdrucklinien der metastabilen und der stabilen Modifikation gefunden, die nach den klassischen Anschauungen nicht miteinander im Zusammenhang gebracht werden können, obwohl dieser Zusammenhang natürlich bestehen muß.

Aus der Tatsache, daß die zwei festen Modifikationen des  $P_2\,O_5$  sich stören lassen, folgt die Komplexität dieser Modifikationen, und daraus folgt wieder, daß das  $P_2\,O_5$  einem "Pseudosystem" angehört. Aus dem Auftreten von zwei flüssigen Phasen im unären System läßt sich schließen, daß in diesem Pseudosystem die Erscheinung von Entmischung im flüssigen Zustand auftreten muß. Durch Angabe der notwendigen Lage des unären Systems in diesem Pseudosystem tritt der Zusammenhang der zwei genannten Gruppen von Dampfdrucklinien sofort deutlich zutage. So ist dann diese neue Erscheinung durch die Theorie der Komplexität vollkommen erklärt. Zur Verdeutlichung sind schließlich noch ein paar  $(P,x)_T$ -Durchschnitte zugefügt, indem in der nächsten Abhandlung die P, T, x-Raumdarstellung betrachtet werden wird.

Weiter sind noch die verschiedenen berechneten thermodynamischen Größen, wie z. B. die mol. Sublimationswärmen der festen Phasen und die mol. Verdampfungswärmen der zwei Flüssigkeiten usw. nur kurz besprochen, weil eine nähere Betrachtung später folgt.

1. Es sei daran erinnert, daß Smits und Rutgers<sup>1</sup>) und später Fräulein Hoeflake und Scheffer<sup>2</sup>) eine Lage der Dampfdruck-



kurven für die zwei verschiedenen festen Aggregatszustände des Phosphorpentoxyds fanden, die vom Standpunkte der klassischen Anschauungen über den Zusammenhang der verschiedenen Modifikationen desselben Stoffes unerklärlich war.

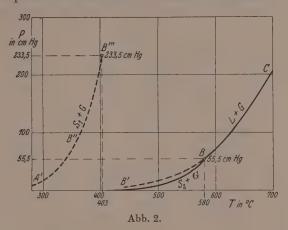
Statt einer P, T-Abbildung der Dampfdrucklinien wie Abb. 1 zeigt, wurde nämlich die Abb. 2 gefunden. Wie sich aus Abb. 1

ergibt, tritt aber der Tripelpunkt der metastabilen Modifikation B' dort auf, wo die metastabile Verlängerung der Dampfdruckkurve der flüssigen Phase die Sublimationskurve der metastabilen Modifikation

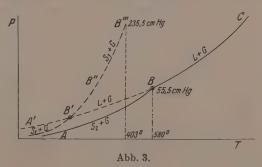
<sup>1)</sup> SMITS und RUTGERS, J. chem. Soc. London 125 (1924) 2573.

<sup>2)</sup> Hoeflake und Scheffer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45 (1926) 191.

schneidet, woraus folgt, daß der Dampfdruck und die Temperatur beim Tripelpunkt der metastabilen Modifikation niedriger sein müssen als die entsprechenden Größen der stabilen Modifikation.



Betrachtet man jetzt wieder Abb. 2, so sieht man, daß hier beim  $P_2O_5$  etwas sehr besonderes stattfindet. Verlängert man nämlich die Dampfdrucklinie der flüssigen Phase nach tieferen Temperaturen, so kommt man zu dem Schluß, daß wenn die Sublimations-



linie der metastabilen flüchtigen Modifikation die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit, z. B. wie in Abb. 3 in B' schneidet, dieses sicherlich erst bei sehr tiefer Temperatur würde auftreten können<sup>1</sup>). Aus dem

 $<sup>^1)</sup>$  Bei näherer Betrachtung dieser Dampfdruckkurven hat sich herausgestellt, daß, wenn eine große Extrapolation gestattet wäre, dieser Punkt bei  $-89^\circ$ C und  $10^{-16}$  cm  $\,Hg$  liegen würde.

Bestehen eines solchen Schnittpunktes würde folgen, daß die Sublimationslinie der flüchtigen Modifikation, von der jeder Punkt nach  $^{1}/_{2}$  Stunde Temperaturkonstanz bestimmt wurde, oberhalb der Temperatur des Punktes B' eine Dampfdrucklinie eines überhitzten festen Zustandes wäre, der schon in B' hätte schmelzen müssen. Bei Aufhebung dieses äußerst stark metastabilen Zustandes würde sich dann plötzlich die metastabile Flüssigkeit bilden, und der Dampfdruck würde dann bis auf einen Punkt der Dampfdruckkurve BB' dieser Flüssigkeit sinken. Diese Erscheinung tritt aber, auch vorübergehend, niemals auf, und man bekommt dadurch die Überzeugung, daß die flüchtige Modifikation, die wir von  $P_{2}O_{5}$  kennen, sicherlich nicht ein überhitzter fester Zustand ist.

Weil es damals keine andere Erklärungsmöglichkeit zu geben schien, wurde in der vorigen Abhandlung<sup>1</sup>) versucht, das Verhalten der flüchtigen Form von P2O5 zu deuten durch die Auffassung, daß diese Form nicht eine Modifikation, sondern eine pseudobinäre Mischkristallphase sei, die nicht in innerem Gleichgewicht steht. Obwohl die damals gegebenen Betrachtungen, von dieser Annahme ausgehend, richtig sind, konnte diese Anschauung den Verfasser nicht lange befriedigen, weil die etwas gezwungene Annahme bei Fortsetzung der Untersuchungen sich als immer weniger wahrscheinlich herausstellte. Zwar zeigten verschiedene Präparate der flüchtigen Form Dampfdruckverschiedenheiten bis zu ±10%, aber wenn diese Form nur eine Mischkristallphase des Pseudosystems wäre, und also nicht dem unären System angehörte, würde man große Dampfdruckdifferenzen zwischen den verschiedenen Präparaten erwarten, wenn man z. B. die Destillationstemperatur und die Geschwindigkeit der Destillation änderte, und noch viel größere Effekte würden auftreten müssen nach partieller Abdestillation. Weil aber diese Effekte, obwohl sie bis  $\pm 20\%$  betrugen, nicht größer, sondern kleiner waren, als bei Störung verschiedener anderer Modifikationen, wurde es in hohem Maße wahrscheinlich, daß die flüchtige Form des  $P_2O_5$  doch eine Modifikation sein mußte, d. h. eine Mischkristallphase, die sich ins innere Gleichgewicht setzen kann, aber sich deutlich stören läßt, weil die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes nicht sehr groß ist. Hierzu kam noch eine andere Überlegung. Nach den Komplexitätsbetrachtungen muß die Zusammensetzung des metastabilen und des stabilen festen Zustandes sehr verschieden sein, so

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. (A) 149 (1930) 337.

daß die Phasenumwandlung, die bei 400° so rasch stattfindet und, wie wir später fanden, schon ab 250° merkbar wird, mit inneren Umsetzungen verbunden sein muß. Auch diese Überlegung weist also darauf hin, daß in der metastabilen festen Phase innere Umsetzungen stattfinden müssen<sup>1</sup>).

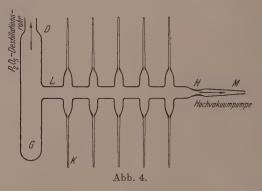
Die Resultate der Untersuchungen, die inzwischen angefangen waren, bewiesen die Richtigkeit dieser Ansicht.

2. Um Sicherheit zu erlangen, mußte das Problem aber auf andere Weise angegriffen werden. Wenn die flüchtige Form des  $P_2O_5$  kein überhitzter fester Zustand, sondern eine metastabile Modifikation ist, die sich bei den Temperaturen der Messungen noch unterhalb ihrer Tripelpunktstemperatur befindet, dann mußte diese Modifikation bei höherer Temperatur einen Tripelpunkt besitzen, und dann würde es interessant sein die Lage des Tripelpunktes herauszufinden. Es war von vornherein deutlich, daß dieses ein sehr schwieriges experimentelles Problem sein würde, weil, wie gesagt, die flüchtige Modifikation unter dem katalytischen Einfluß der Glasbzw. Quarzwände schon bei 250° anfängt, sich in die stabile, wenig flüchtige Modifikation umzusetzen, was sich bei 400° mit ziemlich großer Geschwindigkeit vollzieht.

Es war also notwendig, sich hier einer Methode zu bedienen, die uns in die Lage setzt, den Schmelzpunkt innerhalb weniger Sekunden zu bestimmen. Wir wandten deshalb die Kapillarmethode an. Dazu wurde an das aus Quarz bestehende P2O5-Destillationsrohr ein Quarzapparat wie in Abb. 4 angegeben ist, angeschmolzen. Das Gefäß G ist mit dem Seitenrohr LHM verbunden, und diesem Seitenrohr sind zehn Kapillare von 1'1 mm innerem und 1'4 mm äußerem Durchmesser angeschmolzen, fünf nach oben und fünf nach unten gerichtet. Bevor die PoO5-Destillation anfing, wurde der Apparat in bekannter Weise in einem trockenen Sauerstoffstrom hoch ausgeglüht, und zwar zunächst das Gefäß G, das dazu anfangs am Boden mit einem engeren Rohr versehen war. Als alle anderen Öffnungen dichtgeschmolzen waren, wurde der Sauerstoffstrom gezwungen, das ganze Gefäß G zu durchstreichen, das dabei hochgeglüht wurde. Dann wurde das engere Rohr am Boden des Gefäßes G abgeschmolzen und der Boden, mittels des Sauerstoffdruckes, rund aufgeblasen. Nachdem

 $<sup>^{1})</sup>$  In der Abhandlung Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 87 wurde dann auch sehon von der flüchtigen Modifikation des  $P_{2}O_{5}$  gesprochen.

das Seitenrohr LM auf dieselbe Weise hoch ausgeglüht war, wurden auch die zehn Kapillaren, die anfangs die doppelte Länge besaßen, nacheinander geöffnet und ebenfalls im trockenen Sauerstoffstrom möglichst stark erhitzt und dann wieder zugeschmolzen. Nach diesem Ausglühen wurde eine genügende Menge  $P_2O_5$  in das Gefäß G destilliert, während der Sauerstoff durch eine mit dem Ende M verbundene und mit  $P_2O_5$  gefüllte U-Röhre entwich<sup>1</sup>). Die U-Röhre wurde darauf entfernt und M schnell mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Nach Erreichung eines sehr hohen Vakuums wurde bei H abgeschmolzen und die ersten fünf Kapillaren durch Sublimation gefüllt. Als diese gefüllten Kapillaren abgeschmolzen waren, wurde der Apparat umgekehrt, und auch die anderen fünf Kapillaren gefüllt und darauf abgeschmolzen.



Um nun den Schmelzpunkt dieser flüchtigen Modifikation des  $P_2O_5$  zu bestimmen, wurde ein 5 cm weites, schräg aufgestelltes Reagenzrohr mit einer flüssigen Mischung von  $KNO_3 + NaNO_2$  gefüllt. Diese Flüssigkeit konnte bei Erhitzung von der Seite, wodurch eine genügende Rührung entstand, auf verschiedenen Temperaturen ziemlich gut konstant gehalten werden.

Die gut kontrollierte Methode bestand nun darin, daß man die niedrigste Temperatur des Bades ermittelte, bei der der Inhalt einer eingeführten Kapillare innerhalb 10 Sekunden vollständig schmolz. Obwohl anfangs, wegen der zu dichten Packung, viele Kapillaren sprangen, bevor eine Schmelzung eingetreten war, wurde

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Hierbei muß bemerkt werden, daß die höchsten Forderungen an die Reinheit des destillierten  $P_2O_5$  zu stellen sind.

schließlich nach Lossublimieren des Stoffes von der Wand eine Reihe guter Resultate erhalten. Wir konstatierten, daß die flüchtige Modifikation oberhalb einer gewissen Temperatur vollständig zu einer farblosen klaren Flüssigkeit schmolz, um danach plötzlich in die feste stabile Modifikation überzugehen. Es stellte sich dabei heraus, daß die niedrigste Temperatur des Bades, in dem die flüchtige Modifikation innerhalb 10 Sekunden vollkommen geschmolzen war, ungefähr 430° betrug. Hierbei muß bemerkt werden, daß, wie in diesem Laboratorium schon früher festgestellt wurde, die Anwendung der Kapillarmethode in der Tat die unäre Schmelztemperatur eines Stoffes liefern kann, wenn dieser Stoff sich schnell in inneres Gleichgewicht setzt. Stellt sich aber das innere Gleichgewicht in der festen Phase weniger schnell ein, so findet man auf diese Weise den Endschmelzpunkt einer Mischkristallphase, die mehr oder weniger stark vom inneren Gleichgewichtszustand abweicht, und dadurch auch von dem unären Schmelzpunkt verschieden ist. Wenn man das bedenkt, dann ist es deutlich, daß die gefundene Schmelztemperatur von +430° sehr ungenau würde sein können. Wie wir sehen werden, ist es aber nicht so schlimm, und das kommt wahrscheinlich dadurch, daß die flüchtige Modifikation sich nicht sehr stark stören läßt¹).

3. Wiesen diese orientierenden Versuche darauf hin, daß die Tripelpunktstemperatur also ungefähr bei 430° liegt, so setzten die fortgesetzten Untersuchungen uns in die Lage, diese Temperatur etwas genauer festzustellen.

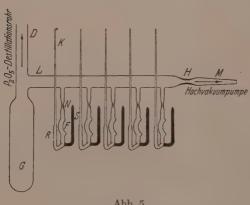
Ihr Ziel war, die Dampfdrucke der geschmolzenen flüchtigen Modifikation zu bestimmen. Es war von vornherein klar, daß dieses eine experimentell äußerst schwierige Aufgabe war. Es war aber sehr der Mühe wert, eine Methode zu ersinnen, nach welcher man den Dampfdruck einer Flüssigkeit während ihrer sehr kurzen Lebensdauer von weniger als 10 Sekunden würde bestimmen können. Weil nämlich das innere Gleichgewicht sich im allgemeinen in einer flüssigen Phase sehr rasch einstellt, würden die gefundenen Dampfdrucke nicht, oder nur wenig durch Störung verschoben sein, und nur so war Aussicht vorhanden, neben der Ermittelung anderer wichtiger Größen, durch Extrapolation der Sublimationskurve und der Dampf-

 $<sup>^1)</sup>$  Diese Tatsache ist sehr merkwürdig, weil dieses wohl der Fall ist mit der wenig flüchtigen stabilen Modifikation. Der gewöhnliche Fall ist aber der, daß die weniger flüchtige Modifikation sich am stärksten stören läßt, wie z. B. bei P und  $SO_3$  konstatiert wurde.

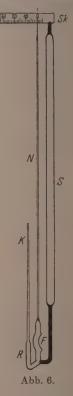
druckkurve der flüssigen Phase, die Lage des Tripelpunktes mit größerer Genauigkeit angeben zu können.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde, wie Abb. 5 zeigt, die Kapillare K mittels eines umgebogenen Rohres R an eine Quarzfeder F geschmolzen, die unten noch eine kurze massive aufwärtsgebogene Stange S enthielt. Es sei hier bemerkt, daß vor der Zu-

sammenstellung des Apparates vorübergehend eine lange Nadel angeschmolzen wurde, um den Apparat bei verschiedenen bekannten Drucken mit der gewünschten Genauigkeit bis zu 20 Atm. zu eichen. Danach wurde dann die lange Nadel wieder abgeschnitten und die Feder - wie in Abb. 5 angegeben ist — mit dem Destillationsund Füllapparat zusammengeschmolzen. Das Ausglühen und die Füllung von fünf solchen Apparaten geschah auf die oben beschriebene Weise. Nach dem Evakuieren wurde bei N abgeschmolzen.







Nach der Füllung befand sich das P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hauptsächlich in dem unteren Teil des Rohres R und nun wurde die Kapillare K durch Sublimation in einem Luftbad gefüllt. Die nächste notwendige Manipulation war das Lösen des Sublimats von der Wand der Kapillare. Dazu wurde die Kapillare erst ein paar Minuten in ein Luftbad von 240° und dann verschiedene Male hintereinander 1 Sekunde in ein Bad von  $\pm 260^\circ$ hineingetaucht. Ohne diese Fürsorge sprangen die Kapillare unbe-

dingt beim nächsten Experiment. Zuletzt wurde bei N eine gleich lange Nadel wie zuvor, und an die kurze Stange S ein langes Rohr mit Skala SK angeschmolzen, wie Abb. 6 zeigt.

Das Experiment wurde danach in folgender Weise ausgeführt. Es wurde ein großes  $KNO_3 - NaNO_2$ -Bad von Pyrex-Glas benutzt, das mittels eines Asbestmantels und Deckels möglichst gut isoliert war und mit einem ringförmigen Gasbrenner erhitzt wurde, wobei ein Kupferblechrührer, ein elektrischer Gasregulator besonderer Konstruktion, und ein Kontaktthermometer für eine gute Konstanz der Temperatur sorgten. Der Asbestmantel besaß an der Vorder- und Hinterseite eine Öffnung, so daß man bei guter Beleuchtung genau beobachten konnte, was in dem Bad stattfand. Die erste Manipulation war nun das Einführen des Apparates, wozu in dem Deckel ein paar Öffnungen gemacht worden waren, die danach wieder möglichst gut geschlossen wurden. Der Apparat wurde anfangs nur soweit in das Bad hineingeführt, daß die Glasfeder eben untergetaucht war. Dieses wurde absichtlich so gemacht, um sicher zu sein, daß die Feder Fund das Rohr R schon die Temperatur des Bades angenommen hatten. bevor die zweite Manipulation ausgeführt wurde, die darin bestand, daß der Apparat plötzlich so weit in das Bad hineingeführt wurde, daß jetzt auch die Kapillare ganz in dem Bad hineingetaucht war. Die flüchtige Modifikation des  $P_2O_5$ , die sich in der Kapillare befand, wurde auf diese Weise plötzlich auf die Temperatur des Bades erhitzt und die Feder ergab einen Ausschlag, der auf der Skala mittels eines Fernrohres genau abgelesen wurde. Der Ausschlag der Nadel erreicht einen Maximumwert und nimmt dann durch die Umsetzung der metastabilen flüssigen in die stabile feste Modifikation ziemlich langsam wieder ab. Der Maximumwert war innerhalb 10 Sekunden erreicht. Bei diesem Experiment, das drei Beobachter erforderte, wurde natürlich nicht nur die Temperatur genau abgelesen, sondern auch gut zugesehen, ob der Inhalt der Kapillare nach dem Eintauchen vollkommen schmolz.

Eine Besonderheit, auf die hier noch hingewiesen werden muß, ist folgendes: Um zu verhüten, daß während der Vorerhitzung der Feder und des Rohres R, das  $P_2O_5$  in der aus dem Bade herausragenden Kapillare sich durch Erwärmung in die stabile Modifikation umwandelte, wurde die Kapillare während dieser Vorerhitzung mittels eines starken kalten Luftstroms gekühlt, der unmittelbar vor der zweiten Manipulation, dem Untertauchen der ganzen Kapillare, unterbrochen wurde.

Auch wenn die nötigen Vorsichtsmaßregeln aufs sorgfältigste getroffen waren, verunglückten die meisten Apparate bei diesem Untertauchen durch das Springen der Quarzfeder oder der Kapillare, so daß nur ein kleiner Bruchteil das Experiment überstand.

Die Apparate, die nicht zerbrachen, gaben zu etwa  $70\,^{\circ}_{\,0}$  brauchbare Resultate, weil bei den anderen eine zu rasche Umwandlung der Flüssigkeit in die stabile Modifikation stattfand. Es konnten natürlich nur diejenigen Resultate verwertet werden, bei denen man deutlich konstatiert hatte, daß der Inhalt der Kapillare einige Sekunden vollständig geschmolzen gewesen war.

4. Die Resultate, die auf diese Weise aus einer großen Anzahl Versuche mit verschiedenen Präparaten erhalten wurden, sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle 1. Dampfdruckbestimmungen der metastabilen flüssigen Phase  $L_1$ , durch Schmelzen der flüchtigen metastabilen Modifikation  $S_1$  entstanden<sup>1</sup>).

Nr.	<i>t</i> °	<i>T</i> °	10 <sup>6</sup> T	$p \pmod{Hg}$	$\log p$
1	452	725	1380	617	2.791
2	456 .	729	1372	661	. 2.820
3	456	729	1372	662	2.821
4	458	731	1368	676	2.830
5	470	743	1346	845	2.927
6	470	743	1346	809	2.908
7	471	744	1344	838	2.923
8	485	758	1320	985	2.994
9	488	761	1314	1044	3.018

Für die Sublimationslinie der flüchtigen metastabilen Modifikation  $S_1$  erhielten wir schon früher die folgenden Resultate<sup>2</sup>) (Tabelle 2).

Wenn wir diese Resultate zusammen mit denjenigen darstellen, die wir bei dem Studium der stabilen festen und flüssigen Phase erhielten — die wir jetzt die flüssige Phase  $L_2$  nennen müssen— so bekommen wir die Abb. 7.

¹) Was die Genauigkeit dieser Resultate anbelangt, kann bemerkt werden, daß, obwohl sich herausstellte, daß der mögliche Ablesefehler in dem Druck bei den höheren Temperaturen maximal 6% betragen konnte, die Punkte in der log p, 1/T-Darstellung bei den niedrigeren Temperaturen eine gerade Linie bilden. Der Fehler in der Temperaturablesung betrug weniger als 0·2%. ²) Z. physik. Chem. (A) 149 (1930) 337. Die von Fräulein J. M. A. HOEFLAKE und F. E. C. Scheffer erhaltenen Ergebnisse weichen nur wenig ab.

Tabelle 2. Die Sublimationslinie der flüchtigen metastabilen festen Modifikation.

Nr.	. t°	$T^{\circ}$	$\frac{10^6}{T}$	$(\operatorname{cm} Hg)$	$\log p$
1	. 320	593	1687	25.2	1.4014
2 .	338 356	611	1637 1590	44.6 76.2	1.6493 1.8819
1 2 3 4 5	369	642	1558	103.0	2.0128
5	379.5	652.5	1533	133·9 179·5	2·1268 2·2541
6 7	399 390.2	663°5 672	1507 1488	218.8	2.3400
			F		
2					
		E			
0		380 cm Hg			C
				R is	
	41			55,5 cm Hg 580 °C	
D				7	
			A'		
2					
			A/		

Abb. 7.

1436 1400

1500

1700

1600

Diese  $\log p$ , 1/T-Darstellung zeigt erstens, daß die Punkte für die metastabile flüssige Phase  $L_1$  speziell bei den niedrigeren Temperaturen gut eine Gerade bilden, woraus folgt, daß die Flüssigkeit wohl in innerem Gleichgewicht stand, und die feste Phase, aus der sie sich gebildet hat, eine Modifikation war. Weiter folgt aus dieser Darstellung eine sehr überraschende und noch niemals gefundene Lage der Dampfdruckkurven, DE für die metastabile feste und EF für die metastabile flüssige Phase, im Verhältnis zu den Dampfdruckkurven AB für die stabile feste und BC für die stabile flüssige Phase.

Die Extrapolation der Dampfdruckkurven für  $S_1+G$  und  $S_1+L_1$  lieferte einen Schnittpunkt E bei  $\log p=2^{\circ}570$  und  $10^6/T=1436$ , oder bei p=380 cm Hg (5 Atm.) und  $t^{\circ}=423^{\circ}$ , welcher Punkt also ungefähr die unäre Tripelpunktslage der metastabilen, flüchtigen Modifikation angibt. Bei den orientierenden Versuchen wurde also eine etwas zu hohe Temperatur gefunden, was zu erwarten war. Wie oben schon bemerkt, zeigt Abb. 7 auch die Lage der Dampfdruckkurven der stabilen Modifikation mit dem stabilen unären Tripelpunkt bei  $\log p=1^{\circ}740$  und  $10^6/T=1172$  oder bei  $p=55^{\circ}5$  cm Hg und  $T=580^{\circ}$  C.

Es ist hier zum ersten Male der Fall entdeckt, daß ein sogenannter einfacher Stoff zwei feste Phasen und zwei flüssige Phasen gibt, die stark in ihrer Flüchtigkeit voneinander verschieden sind. Bevor wir weiter auf dieses interessante Resultat eingehen, wollen wir aus unseren Ergebnissen die Werte einiger wichtiger thermodynamischer Größen ableiten.

Fangen wir mit der flüchtigen metastabilen festen Modifikation  $S_1$  an, so läßt sich bei Anwendung der aus der Gibbsschen Gleichung  $dp/dT=d\eta/dv$  folgende Beziehung

$$\frac{\log p_2 - \log p_1}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{Q_{S_1G}}{4.57}$$

mittels der log p, 1/T-Linie sofort der Wert von  $Q_{S_1G}$  berechnen. Man findet dann 2:390 — 1:525 865  $Q_{S_1G}$ 

 $\frac{2°390 - 1°525}{0°001663 - 0°001476} = \frac{865}{0°187} = \frac{Q_{S_1G}}{4°57}$ 

oder  $Q_{S,G} = 21.1 \text{ kcal}^{1}$ ).

Weil der Dampfdruck, bei 630° K, 1 Atm. beträgt, erhalten wir weiter für die Sublimationsentropie  $\frac{Q_{S_1G}}{T_{p=1}} = \frac{21\cdot 1\cdot 10^{\circ}}{630} = 33\cdot 5$  Entropieeinheiten²), was einen sehr hohen Wert darstellt und mit der Komplexität zusammenhängt.

Wenden wir uns jetzt zu der Dampfdrucklinie der flüchtigen metastabilen Flüssigkeit  $L_1$ , so läßt sich aus dieser Linie, die so gezogen ist, daß sie sich am besten bei den niedrigeren Punkten anschließt, ableiten:

$$\frac{3^{\circ}125-2^{\circ}585}{0^{\circ}001432-0^{\circ}001295} = \frac{540}{0^{\circ}137} = \frac{Q_{L_1G}}{4^{\circ}57} \quad \text{oder} \quad Q_{L_1G} = \textbf{17}^{\circ}\textbf{5} \text{ keal,}$$
 so daß  $Q_{S_1L_1} = \textbf{3}^{\circ}\textbf{6} \text{ keal}^3$ ).

Aus den Messungen von Hoeflake und Scheffer berechnen wir 21'9 keal.
 Aus den Messungen von Hoeflake und Scheffer folgt 34'7 Entropieeinheiten.
 Es sei noch bemerkt, daß hier das Gesetz von Boyle-Gay Lussac angewandt worden ist, was das Resultat natürlich etwas beeinflußt.

Wenn wir jetzt dieselben Berechnungen für die feste Phase  $S_2$  und die flüssige Phase  $L_2$  der stabilen Modifikation ausführen, so erhalten wir für die feste Phase  $S_2$  folgendes:

$$10^{6} rac{1^{\circ}690 - 0^{\circ}700}{1313 - 1179} = rac{Q_{S_2G}}{4^{\circ}57} \quad ext{oder} \quad Q_{S_2G} = 33^{\circ}8 \,\, ext{kcal}.$$

Bei Extrapolation der Sublimationslinie für  $S_2+G$  findet man, daß der Sublimationspunkt bei dem Druck von 1 Atm. bei  $10^6/T=1145$  oder  $T=873^\circ$  K liegen würde, wenn nicht schon bei  $T=853^\circ$  K Schmelzung eingetreten wäre.

Hieraus folgt für die Sublimationsentropie der Wert:

$$\frac{Q_{8_2G}}{T_{p=1}} = \frac{33.8 \cdot 10^3}{873} = 38.7$$
 Entropieeinheiten.

Dieser hohe Wert weist in starkem Maße auf Komplexität hin. Jetzt verbleibt noch die Verwertung der Resultate für die Dampfdruckmessung der stabilen Flüssigkeit  $L_2$ .

Aus zwei weit auseinander liegenden Punkten erhalten wir

$$\frac{2^{\cdot}450-1^{\cdot}050}{0^{\cdot}001340-0^{\cdot}001000} = \frac{1400}{0^{\cdot}340} = \frac{Q_{L_2G}}{4^{\cdot}57} \quad \text{oder} \quad Q_{L_2G} = 18^{\cdot}8 \text{ kcal,}$$

so daß  $Q_{S_2L_2} = 15.0$  kcal.

Die molekulare Verdampfungswärme der stabilen flüssigen Phase ist also 1·3 kcal größer als die der metastabilen Flüssigkeit.

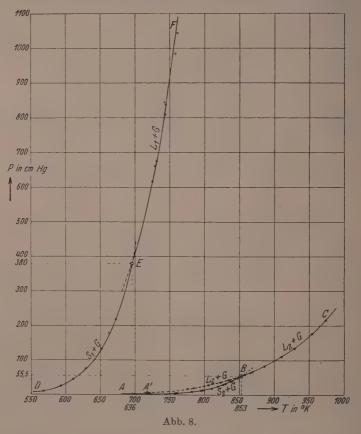
Es muß hierbei bemerkt werden, daß weil aus unseren Dampfdichtebestimmungen folgte, daß der Dampf praktisch aus Molekülen  $P_4O_{10}$  besteht 1), die hier berechneten Wärmegrößen sich auf 1 g-Mol.  $P_4O_{10}$  beziehen.

5. Wenn wir die Resultate, die bei den Dampfdruckbestimmungen erhalten sind, jetzt auch in einer P, T-Abbildung graphisch darstellen, so bekommen wir die Abb. 8, die in Übereinstimmung mit Abb. 7 zwei Gruppen von Dampfdrucklinien enthält, die scheinbar nicht miteinander zusammenhängen, obwohl es sich hier doch selbstverständlich um ein und dasselbe System handelt. Die klassischen Anschauungen über die heterogenen Gleichgewichte sind nicht imstande, diese experimentelle Tatsache zu erklären, woraus man wiederum sieht, wie ungenügend diese Anschauungen sind.

Unwillkürlich denkt man hier an das System Cyan²), das ebenso wie  $P_2O_5$  Monotropie zeigt und worin — wie aus Abb. 9 erhellt — ebenfalls zwei scheinbar vollkommen getrennte Gruppen von Dampf-

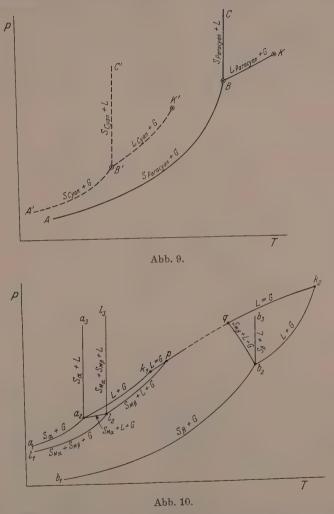
Z. physik. Chem. (A) 149 (1930) 337.
 Die Theorie der Allotropie, 1921. S. 328. The Theory of Allotropy, 1922. S. 261.

drucklinien auftreten, eine Tatsache, die ebensowenig mittels der klassischen Anschauungen erklärt werden konnte. In diesem Fall lag die eigentümliche Schwierigkeit darin, daß der kritische Punkt des Cyans unterhalb der Tripelpunktstemperatur des Paracyans auftritt, wodurch die P, T-Abbildung des Paracyans nicht mit der



P, T-Abbildung des Cyans in Kontakt zu bringen war. Wir bringen hier in Erinnerung, daß die Theorie der Komplexität die Lösung brachte, indem gezeigt wurde, daß das Verhalten des Stoffes Cyan darauf hinweist, daß es einem Pseudosystem vom Typus Äther—Anthrachinon angehört. Die P. T-Projektion dieses Pseudosystems ist in Abb. 10 angegeben. Der Zusammenhang zwischen den Dampf-

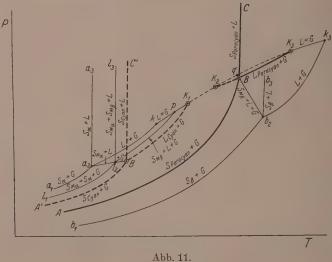
drucklinien des Cyans und des Paracyans folgt nun aus dieser Abbildung, wenn man die Lage der P, T-Projektion des unären Systems hineinzeichnet, wie das in Abb. 11 gemacht worden ist<sup>1</sup>).



 $^{1})$  Die Theorie der Allotropie, 1921. S. 333. Die Linien  $B\ K_{1}$  und  $K_{2}K_{3}$  sind zwei Teile einer durch die kritische Erscheinung unterbrochene Dampfdrucklinie.

Bei dem System P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegt das Problem anders. Die Ursache des Umstandes, daß die hier gefundenen zwei Gruppen von Dampfdrucklinien der metastabilen und der stabilen Modifikation scheinbar nicht miteinander in Zusammenhang gebracht werden können, liegt hierin. daß der Tripelpunkt der metastabilen Modifikation zwar bei einer niedrigeren Temperatur, aber bei einem viel höheren Druck auftritt, als der Tripelpunkt der stabilen Modifikation.

Man würde denn auch aus dieser Lage schließen, daß, wenn die Dampfdrucklinien der zwei Flüssigkeiten  $L_1$  und  $L_2$  einander bei

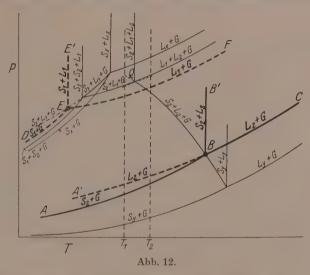


höheren Temperaturen nicht schneiden, und wenn also hier nicht die Erscheinung der Enantiotropie, sondern der Monotropie im flüssigen Zustand auftritt, jeder Zusammenhang zwischen den Dampfdrucklinien der zwei Modifikationen fehlt.

Es ist wiederum die Theorie der Komplexität, welche die Lösung des Problems gibt.

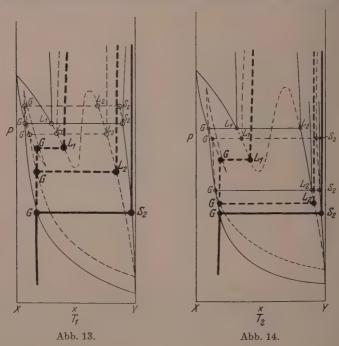
Aus der Tatsache, daß die zwei festen Modifikationen des P2O5 sich stören lassen, folgt die Komplexität dieses Stoffes, und daraus läßt sich wieder schließen, daß die verschiedenen Phasen von  $P_2O_5$ einem Pseudosystem angehören. Weiter folgt aus dem Auftreten von zwei flüssigen Phasen im unären System, daß in diesem Pseudosystem die Erscheinung der Entmischung in dem flüssigen Zustand auftreten muß.

In Abb. 12 ist mit schwachen Linien die P, T-Projektion der P, T, x-Raumdarstellung des Pseudosystems gegeben, das die Erscheinung von beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande zeigt. Diese beschränkte Mischbarkeit veranlaßt das Auftreten einer Dreiphasenlinie für  $L_1 + L_2 + G$ . Wenn diese Linie die Dreiphasenlinie für die Koexistenz der festen Phase  $S_2$  mit Flüssigkeit und Dampf schneidet, so wird diese letzte Dreiphasenlinie an derselben Stelle gebrochen und



es bilden sich zwei einander schneidende Dreiphasenkurven, wovon die eine sich auf die Koexistenz  $S_2 + L_1 + G$ , und die andere auf die Koexistenz  $S_2 + L_2 + G$  bezieht. Der Schnittpunkt Q ist ein Quadrupelpunkt, wo vier Dreiphasenlinien einander schneiden. Drei dieser Linien sind hier schon erwähnt; die vierte ist die sehr steil verlaufende Dreiphasenlinie für die Koexistenz von  $S_2 + L_1 + L_2$ . Das Wesentlichste ist nun, daß im unären System, das im Pseudosystem liegt und mit fetten Buchstaben und Linien angegeben ist, zwei Dampfdruckkurven auftreten, eine stabile für  $L_2 + G$  und eine metastabile für  $L_1 + G$ . Die erste, die stabile, schneidet die Dreiphasenlinie  $S_2 + L_2 + G$  des Pseudosystems in B und die zweite, die metastabile, schneidet die metastabile Verlängerung der Dreiphasenlinie  $S_1 + L_1 + G$  des Pseudo-

systems in E. Beide Punkte B und E sind also Tripelpunkte im unären System. Im unären stabilen Tripelpunkt B schneiden einander die stabile Zweiphasenkurve des unären Systems  $S_2+G$ ,  $L_2+G$  und  $S_2+L_2$ , während sich im metastabilen Tripelpunkt die metastabilen Zweiphasenkurven  $S_1+G$ ,  $L_1+G$  und  $S_1+L_1$  schneiden. Der metastabile Tripelpunkt E liegt, in bezug auf den stabilen Tripelpunkt B, bei einer niedrigeren Temperatur, aber bei viel höherem Druck. Es muß hier noch darauf hingewiesen werden, daß für das pseudobinäre System der meist vorkommende Fall angenommen ist, nämlich, daß



die Dampfphase des Dreiphasengleichgewichtes  $L_1 + L_2 + G$  nicht zwischen den zwei flüssigen Phasen, sondern einseitig liegt. Um diese Abb. 12 gut zu verstehen wird es nötig sein, die Abhandlung über Allotropie bei Flüssigkeiten¹) zu Rate zu ziehen. Die zwei P, x-Durchschnitte Abb. 13 und 14 die sich auf eine Temperatur etwas unterhalb bzw. etwas oberhalb des Quadrupelpunktes beziehen, sind

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. (A) 153 (1931) 287.

hier noch zugefügt, um die Lage des mit fetten Linien angegebenen unären Systems im Pseudosystem gut zu verstehen.

Wir sehen aus Abb. 12, daß der Zusammenhang zwischen den zwei obengenannten Gruppen von Dampfdrucklinien, der scheinbar vollkommen fehlte, aber selbstverständlich doch bestehen mußte, durch die Lage des unären Systems im Pseudosystem deutlich zutage tritt, ebenso wie das bei dem System Cyan der Fall war.

Die zwei Gruppen von unären Dampfdruckkurven liegen hier weit auseinander, weshalb es ausgeschlossen ist, daß die Linien für  $L_2+G$  und für  $L_1+G$  einander im Gebiet der möglichen Beobachtungen schneiden.

Die Frage, ob eine solche Schneidung, die auf der Linie für  $L_1 + L_2 + G$  des Pseudosystems würde stattfinden müssen, bei höheren Temperaturen und Drucken auftritt, kann leider wegen der mit der Temperatur rasch zunehmenden Geschwindigkeit der Umwandlung in die stabile feste Modifikation nicht experimentell beantwortet werden.

Die nächste Abhandlung wird die P, T, x-Raumdarstellung enthalten. Weiter werden wir dann die berechneten thermodynamischen Größen noch näher betrachten. Zu gleicher Zeit wird dann die Differenz mit dem Fall Helium besprochen werden.

Wir wollen nicht unterlassen, hier dem Glasbläsermeister Herrn J. Gunter für die tüchtige unermüdliche Hilfe, die er uns bei dieser Arbeit erwiesen hat, zu danken.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität. 17. Januar 1940.

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

# Die Molwärmen, Schmelz- und Umwandlungswärmen der kondensierten Gase $CD_4$ und $CH_3D^3$ ).

Von

K. Clusius und L. Popp.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 21. 2. 40.)

Es wird ein Wasserstoffverflüssiger beschrieben, mit dem der Energieinhalt kondensierter Gase bis  $10^\circ$  abs. hinab gemessen werden kann. Dabei sind schon kleine Gasmengen (0'06 Mole) ausreichend, da das Calorimeter nur einen Inhalt von  $3~{\rm cm}^3$  hat. Die Reindarstellung der Gase  $CD_4$  und  $CH_3D$  wird genau angegeben. Folgende Ergebnisse werden erhalten, die mit denen für  $CH_4$  verglichen werden können:

	$CH_4$	$CH_3D$	$CD_4$
Tripelpunktsdruck (mm Hg) .	87:5	84.2	78.9
Schmelzpunkt ° abs	90.64°	90.42°	89.78°
Schmelzwärme cal/Mol	224.0	217.5	215.7
Umwandlungstemperatur $\Pi \rightarrow I$ (beim Erwärmen)	20°42°	23·19°	27·10°
Umwandlungswärme II → I	15.7 cal (20°21°)	44.4 cal (20.5°—24.5°)	58.7 cal (24.75°—28.75°)
Umwandlungstemperatur $\Pi \to \Pi$ (beim Erwärmen)	fehlt	15*88°	22·25°
Umwandlungswärme $\Pi \to \Pi$ .	fehlt	$13.6 \text{ cal} \ (15.0^{\circ} - 17.5^{\circ})$	19.8 cal (21.75°—22.75°)
Molgewicht gefunden theoretisch	(16·041) ²) 16·041	17 <sup>.</sup> 054 17 <sup>.</sup> 047	20.056 20.064

Im Gegensatz zu  $CH_4$  besitzen  $CH_3D$  und  $CD_4$  zwei Tieftemperaturumwandlungen. Die Umwandlung II  $\rightarrow$  III ist mit dem Übergang in eine doppelbrechende Modifikation verknüpft, während die Umwandlung I  $\rightarrow$  II sich optisch bei allen drei Gasen nicht bemerkbar macht. Die untere Umwandlung ist auch die schärfere. Das Auftreten zweier, theoretisch allerdings noch nicht gedeuteter, Umwandlungen muß als das normale Verhalten der Methane gelten, wobei die untere Umwandlung II  $\rightarrow$  III beim  $CH_4$  offenbar infolge zu großer Nullpunktsenergie nicht zustande kommen kann.

<sup>1)</sup> D 19. 2) Als Bezugsgas benutzt.

Z. physikal. Chem. Abt. B. Bd. 46, Heft 2.

#### A. Aufgabenstellung.

Das Problem der Umwandlungen im festen Körper hat in den letzten Jahren Experimentatoren und Theoretiker wieder und immer wieder angezogen. Jeder Experimentator, der das Gebiet kennt. weiß, daß noch eine Fülle unentdeckter Tatsachen — besonders im Reich der tiefen Temperaturen — des glücklichen Finders harrt. Den Theoretiker reizt dagegen der gesamte Fragenkomplex wegen der Schwierigkeiten, die sich einer einheitlichen Deutung der Beobachtungen entgegenstellen.

In mancher Hinsicht haben besonders zwei Untersuchungen recht unterschiedlichen Charakters reiche Anregung vermittelt: Ehrenfest forderte die Existenz von Phasenübergängen höherer Ordnung und Pauling erwog ganz allgemein das Auftreten von Rotationen im Gitter. Gerade im Anschluß an diese Arbeiten treten aber auch die Schwierigkeiten deutlich zutage, die einer Erweiterung unserer herkömmlichen phasentheoretischen Anschauungen entgegenstehen. Man muß feststellen, daß sogar über grundsätzliche Fragen noch keine Klarheit herrscht. Während einige Autoren in den Phasenübergängen höherer Ordnung eine wertvolle Bereicherung der klassischen Phasenlehre erblicken, wird von anderen schon die Berechtigung einer solchen Begriffsbildung bestritten. Und während ein Teil der Beobachter viele Umwandlungen als Rotationsumwandlungen auffaßt, halten andere kinetische Betrachtungen für unzweckmäßig oder mindestens für verfrüht<sup>1</sup>).

Tatsächlich haben wir heute für die meisten, als Rotationsumwandlungen angesprochenen Zustandsänderungen keinen Beweis, daß die Paulingsche Vorstellung wirklich so oft zutrifft, wie es angenommen wird. Beispielsweise zeigt Methan bei 20°4° abs. eine Anomalie der Molwärme, die nur mangels besseren Wissens als Rotationsumwandlung gedeutet wird 2). In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, die Richtigkeit dieser Vorstellung möglichst unmittelbar zu prüfen.

Falls die Umwandlung mit einer Drehbewegung der Moleküle im Gitter etwas zu tun hat, sollte sie bei  $CD_4$  bei einer anderen Tem-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Siehe z. B.: Darmstädter Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft. Bericht von A. Eucken (Z. Elektrochem. 45 (1939) 126).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 41; (B) 23 (1933) 221. K. Clusius und A. Perlick, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 313. A. Eucken und E. Bartholomé, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 2 (1936) 51.

peratur als bei  $CH_4$  erfolgen. Denn durch die D-Substitution wird das Trägheitsmoment der Moleküle etwa verdoppelt, während die zwischen ihnen herrschenden Gitterkräfte in erster Näherung unverändert bleiben. Eine Entropiebetrachtung zeigt gleichfalls, daß mit einer Beeinflussung der Umwandlung beim Deuteriumersatz sicher zu rechnen ist $^1$ ).

Versuche zur Auffindung dieses Effektes hatten wir 1935 in Würzburg mit  $CD_4$  begonnen, die dann 1936 in München fortgesetzt wurden. Später haben wir auch  $CH_3D$  untersucht. Tatsächlich tritt eine kräftige Verschiebung der Umwandlungstemperatur bei den deuterierten Verbindungen ein. Wirklich überraschend ist dagegen ein unerwartetes Ergebnis: Die deuterierten Methane besitzen zwei Umwandlungspunkte, während gewöhnliches Methan, wie erwähnt, nur einen einzigen aufweist; darüber haben wir zuerst 1937 kurz berichtet  $^2$ ).

#### B. Die Versuchsanordnung.

Es war zweckmäßig, eine calorimetrische Mikromethode zu verwenden. Vor einigen Jahren war schweres Wasser teurer als heute, und selbst jetzt ist die Gewinnung größerer Mengen von schwierig zugänglichen Deuteriumverbindungen immer noch kostspielig oder doch langwierig. Kennzeichnend ist der Umstand, daß in Amerika, also in dem Lande, wo der schwere Wasserstoff aufgefunden wurde, calorimetrische Apparaturen größten Ausmaßes in Benutzung sind, die 2 bis 3 Mole Substanz verbrauchen, und daß bei dieser Sachlage an eine systematische Durchmusterung der Deuteriumverbindungen dort nicht gedacht werden kann. Tatsächlich sind die Besonderheiten, die die D-Verbindungen an den Umwandlungspunkten aufweisen, fast ausschließlich in Deutschland mit Mikro- oder Halbmikromethoden entdeckt worden. Für die vorliegende Arbeit benutzten wir eine Anordnung, die genügend genaue Messungen mit nur 0'06 Molen Gas gestattete, so daß seltene Verbindungen gut untersucht werden konnten. a) Der H2-Verflüssiger.

Zu Beginn der Untersuchung stand eine Anlage zur Wasserstoffverflüssigung noch nicht zur Verfügung, so daß wir einen Verflüssiger bauten, der bei geringem Wasserstoffbedarf eine möglichst tiefe

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) K. Clusius, Z. Elektrochem. 44 (1938) 21. <sup>2</sup>) Siehe A. Kruis, L. Popp und K. Clusius, Z. Elektrochem. 43 (1937) 664 sowie K. Clusius, L. Popp und A. Frank, Physica 4 (1937) 1104. Siehe auch E. Bartholomé, G. Drikos und A. Eucken, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 371.

Temperatur erreichen ließ. Nernst u. a. nach ihm haben erfolgreich so gearbeitet, daß in den Verflüssiger die Meßapparatur — in unserem Falle also das Calorimeter — unmittelbar eingebaut wurde 1). Dieser Weg wurde ebenfalls beschritten.

Im Vorkühler (Abb. 1, linke Hälfte) wird der komprimierte Wasserstoff auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt. Dazu strömt er durch eine Kupferspirale S<sub>1</sub> von 4 mm Ø bei 0.75 mm Wandstärke, die zwischen den Neusilberrohren R, und R, angebracht ist. nach unten, während im Gegenstrom der entspannte kalte Wasserstoff durch die mit S, verlötete Spirale S, aufwärts geführt wird. Ferner wird der im Vorkühler verdampfende Stickstoff gezwungen, zwischen den Kupferspiralen S, und S, zum Entlüftungsrohr E emporzusteigen, wobei er seinen Kälteinhalt abgibt. Der Hochdruckwasserstoff strömt dann durch eine in flüssigem Stickstoff liegende Stahlbüchse St, die zur Adsorption etwaiger Verunreinigungen mit Aktivkohle gefüllt ist, und durch eine Kupferspirale S zum eigentlichen Verflüssiger. Das Nachfüllen des Vorkühlers erfolgt durch das Rohr R<sub>L</sub>, wobei der Stand der Flüssigkeit mit einem Hampsometer kontrolliert wird. Der Vorkühler ist mit Ausnahme der dem Wärmeaustausch dienenden Kupferrohre und der Stahlbüchse St aus Neusilber gefertigt und ebenso wie die Leitungen zum Verflüssiger sorgfältig in Watte eingepackt.

Im eigentlichen Verflüssiger wird der im Vorkühler gereinigte und abgekühlte Hochdruckwasserstoff zunächst durch die Kupferspirale  $S_3$  (3 mm äußerer  $\varnothing$ , 0.5 mm Wandstärke) geleitet, die von flüssigem Stickstoff bedeckt ist. Dann teilt sich die Leitung in vier dünnere Äste (2 mm  $\varnothing$  außen. 0.5 mm Wandstärke), die durch das Neusilberrohr  $N_4$  in den Gegenströmer G eingeführt werden, in dem sie als Hampson-Spiralen aufgewickelt sind. Nach Austritt aus G werden die vier Äste wieder zu einer Leitung vereinigt und zum Ventil V geführt. Der entspannte Wasserstoff tritt in das Neusilberrohr  $N_5$  ein, wobei der verflüssigte Anteil an der Wand herunterläuft und sich im Behälter  $T_1$  sammelt. Der gasförmige Rest strömt durch einen Kranz kleiner Öffnungen O in den Austauscher G, streicht außen an den Hampson-Spiralen hoch und entweicht schließlich durch ein am oberen Ende von  $N_4$  angebrachtes Neusilberrohr nach dem Vorkühler. Der Verflüssiger ist zur thermischen Isolierung von einem

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> W. Nernst, Z. Elektrochem. 17 (1911) 735. Siehe auch M. Ruhemann, Low temperature physics. Cambridge 1937.

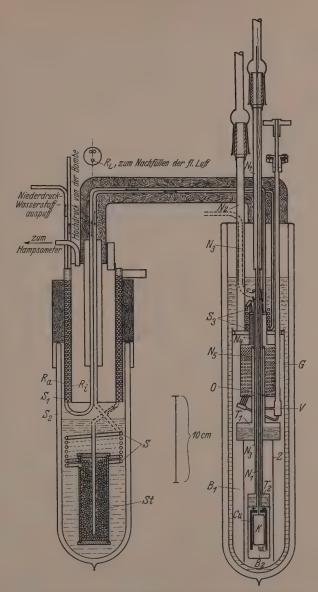


Abb. 1. Kleinverflüssiger für Wasserstoff zur Messung spezifischer Wärmen bis  $10^{\circ}$  abs.

Mantel  $B_1$  umschlossen, der auf Hochvakuum ausgepumpt werden kann. Das von außen verstellbare Ventil V aus Silberstahl ist mittels eines aus Neusilber verfertigten Führungsrohres hochvakuumdicht eingeführt. Die Dichtung nach der Niederdruckseite erfolgt durch eine auf Zimmertemperatur befindliche Stopfbüchse.

Neben diesem System, das flüssigen Wasserstoff in dem Behälter  $T_1$  liefert, besteht noch eine Vorrichtung, um auch den Behälter  $T_2$  mit flüssigem Wasserstoff zu füllen. Dazu wird Wasserstoff durch das Neusilberrohr  $N_3$  mit 1.5 bis 2 Atm. Druck eingepreßt, wobei er sich im Rohr  $N_3$  kondensiert und flüssig nach  $T_2$  abläuft: sobald dieser Behälter gefüllt ist, kann er mittels einer kräftigen Ölpumpe soweit abgepumpt werden, daß der Wasserstoff in wenigen Minuten erstarrt, wobei eine Temperatur von 10° abs. erreicht wird.

Der komprimierte Wasserstoff wird Stahlflaschen entnommen und nach dem Versuch verlorengegeben. Mit zwei Flaschen von je 6 m³ Inhalt können vier vollständige Meßreihen zwischen  $10^\circ$  und  $80^\circ$  abs. durchgeführt werden. Die Abkühlung des Calorimeters auf  $20^\circ$  abs. dauert 20 Minuten. In weiteren 10 Minuten kann eine Temperatur von  $10^\circ$  abs. durch Verdampfen des Wasserstoffes in  $T_2$  erzielt werden, wozu ein Vorrat von nur 4 cm³ flüssigem Wasserstoff genügt.

Das Calorimeter K besteht aus einem Kupferzylinder von  $12\,\mathrm{mm}$   $\varnothing$  bei  $0.75\,\mathrm{mm}$  Wandstärke: es hat nur  $3\,\mathrm{cm}^3$  Inhalt. Im Inneren sind zur Verbesserung des Temperaturausgleiches vier mehrfach durchlöcherte Querwände aus dünnem Kupferblech eingelötet. Es hängt frei an einer Neusilberkapillare, durch die das zu untersuchende Gas zugeführt wird. Je vier, oben und unten an der Zylinderwandung angebrachte kurze Stahlspitzen verhindern einen unerwünschten Wärmekontakt mit dem Hilfsmantel Cu. In die Calorimeterwandung ist ein Gewinde zur Aufnahme der Heizwicklung eingeschnitten. Diese besteht aus einem doppelt mit Seide isolierten Konstantandraht von  $580\,\mathrm{Ohm}$  Widerstand. Darüber ist mit Japanlack dünnes Seidenpapier geklebt und auf dieses die Thermometerwicklung aus dünnem Bleidraht ( $380\,\mathrm{Ohm}$ ) gewickelt; der Bleidraht wurde durch  $12\,\mathrm{stündiges}$  Erhitzen auf  $130^\circ$  C sorgfältig gealtert.

Der Hilfsmantel Cu dient als Wärmepuffer für das Zuleitungskabel, das in einer seitlich eingeschnittenen Rinne mit Woodschem Metall eingebettet ist. Der Mantel besteht aus einem 48 mm langen

Kupferzylinder von 1.5 mm Wandstärke mit eingelötetem Bleideckel. Das Meßkabel wird aus acht doppelt mit Seide isolierten Kupferdrähten von 0.08 mm  $\varnothing$  gebildet; von diesem gehen zwei Drähte zu einer Hilfsheizung auf dem Mantel und je drei zu der Heiz- und der Thermometerwicklung des Calorimeters.

#### c) Auswertung der Versuche.

- 1. Die Berechnung der Molmenge, die volumenometrisch gemessen wurde, erfolgte mit der vereinfachten van der Waalsschen Zustandsgleichung  $n=p\cdot v/(RT+Bp)$ . Für den zweiten Virialkoeffizient B wurde für  $CH_4$ ,  $CD_4$  und  $CH_3D$  derselbe Wert benutzt, was zulässig ist. Bei 20°C wurde B zu -44 cm³ angesetzt. Die zur Füllung des Calorimeters bei 100° abs. notwendige Molmenge war bekannt und wurde bei allen Versuchen möglichst gleich groß gemacht. Die Korrektur für die Verdampfung in dem nicht mit Flüssigkeit erfüllten Calorimeterraum während der Heizung war vernachlässigbar.
- 2. Der Temperaturmessung wurde besondere Aufmerksamkeit geschenkt, zumal sich herausstellte, daß die Abweichungen vom normalen Verhalten des Bleidrahtes größer waren als man auf Grund früherer Erfahrungen erwarten durfte. So wurden bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes gegenüber der Normaldrahttabelle Differenzen bis zu 1° beobachtet, während diese sonst nicht größer als 0°2° bis 0°5° gefunden werden. Vermutlich ist die durch die Kleinheit der Apparatur bedingte starke Krümmung des Widerstandsthermometers für die ungewöhnliche Größe der Korrektur verantwortlich zu machen.

Der Bleiwiderstand zeigte insofern das übliche Verhalten, als sein Nullwiderstand langsam zunahm. Dies beruht im wesentlichen auf dem größeren Ausdehnungskoeffizienten des Bleies gegenüber dem kupfernen Calorimeter, wodurch der Draht bei jeder Abkühlung etwas gereckt wird. Es ist daher vorteilhaft, den Nullwiderstand vor jeder Messung und 24 Stunden nachher nochmals zu messen, wobei man der zweiten Messung das doppelte Gewicht erteilt.

Um das Thermometer an die Temperaturskala anzuschließen, wurde es bei jeder einzelnen Meßreihe neu geeicht. Dies geschah in einfacher und doch zuverlässiger Weise durch die Beobachtung der Umwandlungs- und Schmelztemperaturen der Meßgase während einiger zwischen den  $C_p$ -Messungen eingeschobener Erwärmungsver-

suche. Ferner wurden in einer einfachen Anordnung durch besondere Versuche die Schmelztemperaturen an das Sauerstoffdampfdruckthermometer, die Umwandlungstemperaturen an das Wasserstoffund Neondampfdruckthermometer angeschlossen. Bei diesen letzteren Versuchen haben uns die Herren Weigand und Frank dankenswerterweise unterstützt<sup>1</sup>). Auf diesem Wege wurde für jede Meßprobe eine sichere und eindeutige Zuordnung von Widerstand und Temperatur erreicht.

Folgende Werte haben wir der Eichung zugrunde gelegt, wobei zu beachten ist, daß die Umwandlungstemperaturen für die Erwärmung gelten, während sich bei der Abkühlung infolge der diesen Umwandlungen eigentümlichen Hysterese etwas tiefere Temperaturen einstellen würden:

	Schmelztemperatur	Umwandlung II > I	Umwandlung III → II
$CH_3D$	90·42°	23·19°	15.88°
$CD_4$	89.78°	27·10°	22:25°

Die 1937 in unseren vorläufigen Veröffentlichungen angegebenen Werte sind durch die vorstehenden Angaben überholt und daher durch die neuen Werte zu ersetzen.

## C. Darstellung der Gase.

## a) Tetradeuteriomethan CD4.

Das übliche Verfahren der Methangewinnung durch Hydrolyse von Aluminiumcarbid ist für die Gewinnung von  $CD_4$  wenig geeignet, da die Reaktion mit  $D_2O$  nur langsam verläuft und das schwere Wasser nur schlecht ausgenutzt wird. Außerdem kann ohne umständliche Vorsichtsmaßnahmen leichter Wasserstoff mit dem Carbid eingeschleppt werden.

Wir haben daher die katalytische Deuterierung von Kohlendioxyd am Nickelkontakt zur  ${\it CD_4}$ -Gewinnung benutzt:

$$CO_2 + 4D_2 \rightarrow CD_4 + 2D_2O$$
.

Die Deuterierung von Kohlenmonoxyd, die den Vorzug einer besseren Ausbeute nach  $CO + 3~D_2 \to CD_4 + D_2\,O$ 

für sich hat, wurde nach einigen Vorversuchen aus sekundären Gründen fallen gelassen.

<sup>1)</sup> Siehe auch K. Clusius und K. Weigand, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 1.

Die im Laufe der Zeit entwickelte Versuchsanordnung, bei deren Ausarbeitung die Herren Weigand und Konnertz sehr dankenswerte Hilfe geleistet haben, ist auf Abb. 2 dargestellt. Der links gelegene Teil gestattet die bequeme Herstellung großer Mengen reinen schweren Wasserstoffes, rechts davon liegt die Anordnung zur Deuterierung des Kohlendioxyds.

 $D_2$ -Gewinnung. In dem gekühlten Elektrolyseur E wird Knallgas an einer Nickelanode und Eisenkathode aus schweren Wasser entwickelt. Als Elektrolyt dient ein Zusatz von 5% reinstem, wasserfreiem Natriumcarbonat, wodurch die Einschleppung von leichtem Wasser sicher vermieden wird. Vor Beginn der Elektrolyse kann bis auf den Wasserdampfdruck ausgepumpt werden; der Hahn  $H_1$ 

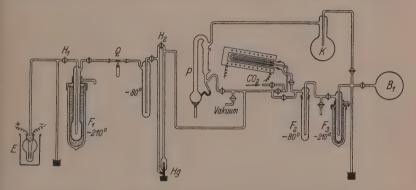


Abb. 2. Anordnung zur Gewinnung von reinem  $D_2$  und zur Herstellung von  $CD_4$ .

wird dann geschlossen und der übrige Teil der Apparatur auf Hochvakuum gebracht. Darauf taucht man die Falle  $F_1$  in flüssige Luft, die mit einer Ölpumpe auf etwa  $-215^{\circ}$  abgepumpt wird. Dadurch wird der Sauerstoff bis auf einen Partialdruck von 5 mm Hg in  $F_1$  ausgefroren; eine Verstopfung der Falle ist kaum möglich, da der Sauerstoff erst bei  $-219^{\circ}$  erstarrt. Das Gas streicht dann durch das Quarzrohr Q, das auf dunkle Rotglut geheizt und mit Platinwolle gefüllt ist, wodurch die letzten Reste Sauerstoff in  $D_2O$  verwandelt werden. Platinasbest darf nicht verwendet werden, weil dadurch nach unseren Erfahrungen stets leichter Wasserstoff eingeführt wird. Nach einer Trocknung bei  $-80^{\circ}$  gelangt der reine schwere Wasserstoff bei geschlossenem Hahn  $H_2$  durch das poröse Tonventil Hg in die weitere Apparatur 1). Im Laufe der letzten Monate wurden auf

<sup>1)</sup> Herrn Oberingenieur Handrek (Hermsdorf in Thüringen) sind wir für die Überlassung von porösen Thermisolrohren zu großem Dank verpflichtet. Die Thermisolmasse läßt sich unmittelbar in Jenaer Glas einschmelzen, und die erzielte Verbindung ist ungleich fester und widerstandsfähiger gegen die unvermeidlichen Stöße beim Gasdurchlaß als die sonst dem gleichen Zweck dienenden Glasfritten.

diese Weise für verschiedene Zwecke gegen 150 Liter reiner schwerer Wasserstoff gewonnen.

Der Nickelkontakt wird aus feinzerriebenem Oxyd bereitet, das durch mehrstündiges Erhitzen im elektrischen Ofen auf 600° aus reinstem, halogenfreiem Nickelnitrat gewonnen ist. Es befindet sich in einem langen Schiffchen in einem Hartglasrohr, das von einem elektrischen Ofen O umgeben ist. Wie aus der Skizze ersichtlich ist, muß die Anordnung schwach geneigt sein, um das gebildete Wasser von den heißen Glasteilen fernzuhalten. Nachdem das Oxyd im Hochvakuum gründlich entgast ist, wird es bei 300° C mit schwerem Wasserstoff reduziert. Die Bewegung des Gases geschieht dabei mit einer kräftig geheizten Quarzdampfstrahlpumpe P, die eine genügend schnelle Strömung noch bei einem Druck von 600 mm Hg zustande bringt. Die Anwesenheit von Hg-Dampf beeinträchtigt die Wirkung des Katalysators nicht.

Reines Kohlendioxyd wird durch Erhitzen von Natriumbicarbonat und Trocknen bei  $-80^\circ$  dargestellt und bis zu jeweiligen Verwendung ausgefroren aufbewahrt. Zur eigentlichen  $CD_4$ -Gewinnung werden 120 mm  $CO_2$  in den 20 l fassenden Vorratsballon K gefüllt und 480 mm  $D_2$  bis zu einem Gesamtdruck von 600 mm zugelassen. Dann wird das Gemisch bei 280° C über den Kontakt gepumpt und das gebildete Wasser in der Falle  $F_2$  bei  $-80^\circ$  ausgefroren. Auf diese Weise beseitigt man den Wasserdampf dauernd aus dem Gleichgewicht, so daß die Deuterierung der Kohlensäure im Verlaufe von 3 bis 4 Stunden quantitativ erfolgt, wobei das Fortschreiten der Reaktion an der Druckabnahme verfolgt werden kann. Schließlich wird die Falle  $F_3$  mit abgepumptem Stickstoff gekühlt und das gebildete  $CD_4$  quantitativ ausgefroren, worauf man das Rohgas in den Kolben  $B_1$  verdampfen läßt. Das in der Falle  $F_2$  angesammelte  $D_2\,O$  wird nach dem Auftauen in den Elektrolyseur zurückgefüllt.

Das Deuteriomethan wird aus dem Rohgas in einer gläsernen Rektifikationsssäule leicht völlig rein erhalten, wobei als Kühlbad flüssiger Sauerstoff dient¹).

Das Molgewicht des reinen Gases betrug 20°056 gegen 20°064 Einheiten theoretisch. Danach konnten höchstens 0°8°  $_{0}$   $CD_{3}H$  als Verunreinigung im  $CD_{4}$  enthalten sein. Der Tripelpunktsdruck stand scharf bei 78°9 mm Hg. Calorimetrisch wurde ein Schmelzpunktsintervall von nur 0°008° beobachtet.

## b) Monodeuteriomethan CH<sub>8</sub>D.

Das Gas wird durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit schwerem Wasser bei 0° C in der auf Abb. 3 wiedergegebenen Apparatur gewonnen.

Der Schliffkolben R trägt einen Spiralkühler K mit dem besonders gestalteten Tropftrichter E. Nach dem Einfüllen der Magnesiumspäne wird die Anordnung

<sup>1)</sup> K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81.

mit reinem, trockenem Wasserstoff gespült und der Tropftrichter mit der ätherischen Jodmethyllösung beschickt. Während durch Zugabe dieser Lösung zum Magnesium die Grignard-Verbindung entsteht, ist auf dem Schliff  $S_2$  ein auf  $-80^\circ$  gekühltes U-Rohr aufgesetzt. In ihm kondensiert sich verdampfender, im Kühler nicht zurückgehaltener Äther, während gleichzeitig die Luftfeuchtigkeit am Eindringen gehindert wird. Nach beendeter Darstellung der Magnesiumverbindung wird  $S_2$  mit einem Blindschliff verschlossen, die Anordnung abermals mit trockenem Wasserstoff gespült, der Hahn  $H_1$  leicht gefettet und das schwere Wasser in E eingefüllt. Sobald  $S_1$  verschlossen ist, läßt man das Wasser ganz langsam bei abgestelltem Wasserstoffstrom in das eisgekühlte Reaktionsgefäß zutropfen. Das entwickelte Monodeuteriomethan strömt durch die Kühlfallen  $K_1$  und  $K_2$ , die auf  $-80^\circ$  bzw.  $-150^\circ$  zur Beseitigung des Ätherdampfes gekühlt sind und von denen die letztere zur Vergrößerung der Oberfläche mit Glaswolle gefüllt ist. Das Rohgas gelangt

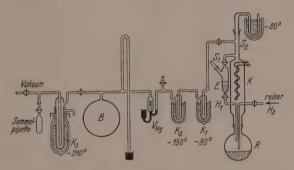


Abb. 3. Anordnung zur Gewinnung von  $CH_3D$ .

dann durch das Quecksilberventil  $V_{Hg}$  in den Vorratskolben B. Sobald die notwendige  $D_2$  O-Menge zugelaufen ist, wird der Kolben R einige Zeit auf Zimmertemperatur zur Beendigung der Umsetzung erwärmt. Die letzten Reste des gewonnenen Gases werden mit Wasserstoff nach B gespült.

Die Abtrennung des Wasserstoffes aus dem Rohgase gelingt dadurch, daß der Inhalt von B in die mit stark abgepumpter flüssiger Luft gekühlte Falle  $K_3$  kondensiert und der sich dauernd ansammelnde Wasserstoffpuffer weggepumpt wird. Das Rohgas kann darauf durch Rektifikation in einer Rektifikationssäule leicht vollständig rein erhalten werden.

Das Molgewicht des so erhaltenen  $CH_3D$ -Gases betrug 17:054 gegenüber dem theoretischen Wert 17:047, so daß es höchstens 0:7%  $CH_2D_2$  enthalten hat. Sein Tripelpunktsdruck war konstant 84:5 mm Hg. Das calorimetrisch ermittelte Schmelzpunktsintervall betrug nur 0:006°.

#### D. Meßergebnisse und Diskussion.

1. Die gemessenen Werte der Molwärme sind in der Tabelle 1 und 2 zusammengestellt und in Abb. 4 als Funktion der Temperatur graphisch aufgetragen: zum Vergleich ist die Kurve für  $CH_4$  mit eingezeichnet. Tabelle 3 gibt die Einzelwerte der Schmelz- und Umwandlungswärmen wieder, während in der in der einleitenden Zusammenfassung aufgeführten Tabelle einige thermische und calorische Eigenschaften der drei bisher untersuchten Methane miteinander verglichen werden. Da die Umwandlungen ihrer Natur nach unscharf sind, so daß die Angabe einer isothermen Umwandlungs-

Tabelle 1. Molwärme des kondensierten CD<sub>4</sub>.

Reihe I: 0.06463 Mole (28.11.1936)

Reihe II: 0.06014 Mole (6. 1.1937)

Reihe III: 0.06007 Mole (23. 1.1937).

Reihe	T <sub>w</sub> abs.	0	Reihe	T <sub>m</sub> abs.	0	Reihe	// .h.	
тене	Im ans.	$C_p$	Кеше	1 <sub>m</sub> abs.	$C_p$	Keine	$T_m$ abs.	$C_p$
I	11.18	1.35	ш	24.14	8.07	III	33.98	7.83
Î	11.21	1.38	III	24.17	7.52	п	34.44	7.82
Î	13.38	1.77	III	24.24	7.90	Ī	35.47	7.90
Ī	13.72	1.88	I	24.48	8.01	п	37.50	7.99
II	14.34	2.00	п	24.57	8.05	Ī	38.20	8.16
I	15.17	2:32	Î	25.21	9.27	Î	42.30	8.39
Ī	15.67	2.24	Ī	25.22	9.12	п	42.80	8.48
Ш	16.79	2.94	п	25.57	10.47	$\bar{\Pi}$	45.22	8.55
п	16.86	3.09	I	25.79	11.30	Ī	46.04	8.74
I	17.07	3.08	п	26.30	14.05	I	49.69	8.83
I	17.64	3.35	I	26.44	16.40	Ĩ	53.09	9.06
Ш	18.26	3.85	П	26.54	16.64	II	54.02	9.04
Ш	18.58	3.92	I	26.59	18.20	I	56.70	9.28
ш	18.58	4.10	П	26.82	29.0	II	58.60	9.21
I	18.68	3.95	I	26.85	29.2	П	64.37	9.60
II	19.20	4.24	П	26.92	36.1	П	69.92	9.71
I	19.40	4.32	П	27.00	64.2	II	76.28	10.08
I	20.29	5.15	II	27.03	84.1	I	80:35	10.38
III	20.34	5.10	II	27.05	72.3	II	80.45	10.26
$\Pi^{-1}$	21.04	5.83	I	27.05	73.2	Ш	83.90	10.39
I	21.14	5.94	UmwI	kt. bei 27	'10° abs.	п	84.53	10.43
I	21.69	11.26	II	27.14	40'4	П	84.82	10.42
II	22.00	29.8	Î	27.42	12.12	I	84.97	10.39
I	22.10	42.4	П	27.47	11.28	I	85.71	10.71
III ,	22.12	93.3	I	28.08	7.97	Schmelz	pkt. bei 89	78 abs.
П	22.12	114.1	II	28:37	7.70	II	92.02	13.48
III	22.15	126.8	II	28.67	7.72	Î	93.63	13.25
UmwI	Pkt. bei 22	225° abs.	I	29.02	7.76	n	94.91	13.21
ш	22.21	56.7	п	29.91	7.56	I	95.02	13.24
П	22.35	21.9	H	31.13	7.64	Ш	95.21	13.26
1	22.87	10.12	11	31:37	7.61	II	97.42	13.68
I	22.92	8.94	III	31.53	7.68	I	100.08	13.66
П	23.14	6.45	III	32.01	7.56	Ī	104.67	13.72
II	23.32	6.57	I	33.24	7.84	I	108.94	13.79

Tabelle 2. Molwärme des kondensierten  $CH_3D$ .

Reihe I: 0·06843 Mole (27, 4, 1937). Reihe III: 0·07822 Mole (22, 5, 1937). Reihe II: 0·07821 Mole (21, 5, 1937). Reihe IV: 0·05948 Mole (14, 12, 1937).

TD -11	777 1	C	D.9	m 1.	C	Datt	/II - b	0
Reihe	$T_m$ abs.	$C_p$	Reine	$T_m$ abs.	$C_p$	Reihe	$T_m$ abs.	$C_p$
Ш	11.36	1.02	IV	21.14	6.12	III	36.38	6.64
II	11.85	1.03	I	21.49	6.28	Ш	37.50	6.75
III	12.62	1.30	I	21.74	7.23	П	37.90	6.87
II	12.85	1.35	IV	21.76	7.58	III	39.26	6.93
III	13.08	1.23	$\Pi\Pi$	21.88	7:30	II	40.48	7.10
III ·	13'10	1.46	IV	22.21	8.88	Ш	41.45	7.19
I	13.20	1.71	Ш	22.32	9.64	II	42.95	7:35
I	13.22	1.24	IV	22:35	9.03	III	43.69	7.41
IV	13.30	1.82	I	22.59	9.92	ш	45.81	7.54
IV	13.29	1.88	I	22.66	11.86	II	46.03	7.66
I	13.97	2.12	IV	22.66	12.55	II	48.77	7.90
III	14.08	1.87	III	22.72	13.09	II	51.36	8.02
IV	14.50	2.26	IV	22.81	13.35	III	51.90	8.01
I	14.55	2.24	Ш	23.02	36.6	П	53.82	8.19
I	14.60	2.23	IV	23.03	47.1	Ш	54.82	8.27
III	14.65	2.31	IV	23.05	58.0	п	56.16	8:39
III	14.75	2.48	I	23.14	63.5	Ш	57.80	8°44
IV	14.90	2.39	Ш	23.14	68.8	III	60.79	8.28
IV	15.38	4.38	IV	23.14	116.7	II	64.03	8.87
I	15.47	8:30	UmwI	kt. bei 23	19° abs.	III	66.60	8.92
IV	15.52	8.04	III	23.45	10.48	II	68.57	9.21
I	15.23	9.28	IV	23.22	6.66	III	69.05	9.14
III	15.55	9.69	ĪV	23.83	5.68	III	71.44	9.22
IV	15.65	17.0	m	24.20	5.42	п	72.42	9'41
IV	15.70	28.5	TV	24.20	5.42	Ш	73.73	9.41
IV	15.76	41.2	I	25.06	5.41	Ш	76.30	9.44
UmwE	kt. bei 15	88° abs.	Î	25.51	5.24	п	76.34	9.55
IV	15.88	17.5	m	25.61	5'48	Ш	78.68	9.63
ÎĤ	15.89	14.97	III	25.70	5.48	II	79.67	9.59
Î	15.99	9.01	Ĩ	26.64	5.60	II	79.94	9.78
ΙV	16.05	4.17	шî	26.85	5.26	П	83.18	9.86
I	16.09	6.89	Î	27.15	5.65	П	83.39	10.00
ıııî	16.70	2.85	m	27.41	5.65	I	83.85	10.00
IV	17.11	3.50	îi	27.50	5.76	III	85.62	9.95
Ĭ	17.55	3.53	Î	28.12	5.57	I	86'46	10.13
IV	17.77	3.03	m	28.90	5.76	II	86.86	10.17
I	17.80	3'31	m	28.94	5.77	H	86.91	10.35
mî	18.10	3.43	I	29.60	5.88	Schmel	zpkt. bei 90	0.42° abs.
IV	18.30	3.70	Î	30.08	6.00	I	92.46	12.95
m	18.70	3.64	ΠÎ	30.39	5.97	Î	92.46	13.08
III	19.00	3.91	m	30.20	5.95	m	92.20	13.00
IV	19.23	4.23	III	31.88	6.10	I	94.65	13.20
Î	19.72	4.21	îii	32.02	6.12	Î	95.13	13.00
IV	19.82	4.29	m	32.98	6.24	III	96.37	13.06
Ï	19.86	4.49	II	33.32	6.23	Ī	96.48	13.23
III	20.05	4.70	ıii	33.48	6.30	II	96.91	13.16
iii	20.04	4.64	ш	34.06	6.36	Î	97.18	13.50
Î	20.07	4.81	iii	34.89	6.44	Î	97.73	13.37
пî	20.55	4.78	m	35.14	6.49	m	98.29	13.13
IV	20.28	5.08	II	35.26	6.61	II	99.45	12.99
I	20.34	4.99	ш	36.24	6.25	Ĩ	100.32	13.21
IV	21.08	6.07		1			1	

Tabelle 3. Schmelz- und Umwandlungswärmen.

(†as	Datum		Mol- menge	Temperatur- intervall	Schmelz- oder UWärme cal/Mol	Mittel- wert
$CD_i$	23. 1. 1937 23. 1. 1937 23. 1. 1937 23. 1. 1937 23. 1. 1937 23. 1. 1937 23. 1. 1937	Schmelzwärme "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" "" ""	0°06007   0°06062   0°06062   0°06062   0°06062	88'55—95'21 88'55—95'21 88'41—90'37 88'36—91'84 89'49—90'79 89'06—90'92	215.7 215.3 216.5 216.4 214.8 215.4	215.7
	23. 1. 1937 23. 1. 1937	24.75 - 28.75	0°06007 0°06007 0°06007	25·07 - 27·97 24·95 - 27·85 25·74 - 28·84	58°7 58°8 58°5	58.7
	23. 1. 1937 23. 1. 1937	UmwdlWärme 21:75°—22:75° 	0.06007 0.06007	21·60—23·42 21·47—23·33	19 <b>·9</b> 19·7	19.8
	27. 4. 1937 22. 5. 1937 21. 5. 1937 21. 5. 1937	Schmelzwärme  	0.06843 0.07822 0.07821 0.07821	88'74-91'04 89'05-90'95 88'39-92'97 88'52-92'62	218.6 216.6 218.3 216.4	217.5
$CH_3D$	21. 5. 1937 22. 5. 1937 22. 5. 1937	UmwdlWärme 20.5° 24.5	0°07821 0°07822 0°07822	21.75—25.05 20.90—24.95 21.00—24.88	44.4 44.1	44:4
	27. 4. 1937 22. 5. 1937	UmwdlWärme 15'0 -17'5	0.06843	15·18—19·48 15·09—18·35	13.7 13.5	13.6

wärme nicht möglich ist, wurde der Wärmeinhalt für ein bestimmtes Temperaturintervall angegeben. Alle aufgefundenen Umwandlungen zeigen die Erscheinung der Hysterese. Wir haben die durch den Schmelzpunkt, bzw. die Umwandlungspunkte abgegrenzten Bereiche der einzelnen Modifikationen aus Gründen der Zweckmäßigkeit von hohen nach tiefen Temperaturen hin fortschreitend mit I. II und III bezeichnet.

Die von Etcken und seinen Mitarbeitern für  $CD_4$  gefundenen calorischen Werte stimmen mit den unserigen ganz gut überein. Ebenso liegen die von diesen Autoren für die Umwandlungstemperaturen angegebenen Daten nur wenig tiefer als unsere Beobachtungen, wobei berücksichtigt werden muß, daß wir die für die Erwärmung gültigen Werte benutzt haben, die natürlich obere Grenzwerte sind. Unsere Schmelztemperatur liegt  $0.38^{\circ}$  höher; im Einklang damit ist die Schmelzpunktsschärfe des hier untersuchten  $CD_4$  erheblich größer als die des in Göttingen untersuchten Gases.

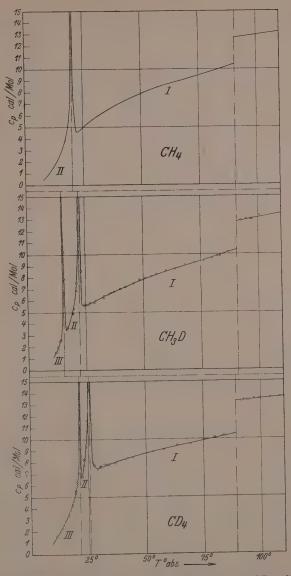


Abb. 4. Molwärme der kondensierten Gase  $CH_4$ ,  $CH_3D$  und  $CD_4$ . Man beachte, daß die Deuteriumverbindungen zwei Tieftemperaturumwandlungen zeigen, während  $CH_4$  nur eine aufweist. Die untere  $CH_3D$ -Umwandlung bei 15°88° abs. ist die tiefste je beobachtete Gitterumwandlung überhaupt.

2. Das überraschendste und sofort ins Auge fallende Ergebnis ist aus Abb. 4 unmittelbar zu entnehmen. Man erkennt, daß das  $CH_4$  nur einen Umwandlungspunkt, die deuterierten Methane  $CH_3D$  und  $CD_4$  dagegen je zwei Umwandlungen aufweisen. Dabei ist die untere Umwandlung deutlich schärfer als die obere. Der untere Umwandlungspunkt des  $CH_3D$  zeigt die tiefste bei einer reinen Substanz bisher überhaupt aufgefundene Umwandlungstemperatur. Es ist unerwartet, daß durch einfachen Isotopenersatz in einem Molekül eine makroskopisch leicht nachweisbare, neue Erscheinung ausgelöst wird, wie es das Auftreten eines zweiten Umwandlungspunktes darstellt.

Im Hinblick auf die gute Schmelzpunktsschärfe ist es unmöglich, die doppelte Umwandlung des  $CD_4$  und  $CH_3D$  auf Verunreinigungen zurückzuführen. Eine mehrfach wiederholte Reinigung der Gase brachte für die Lage der Umwandlung und die Werte der Molwärmen keine merkliche Änderung. Zudem beeinflussen absichtlich zugeführte Verunreinigungen die Methanumwandlung nur wenig¹). Als Verunreinigung kommt beim  $CD_4$  nur  $0.8\,^{\circ}_{\,\circ}$   $CD_3H$ , beim  $CH_3D$  vermutlich  $0.7\,^{\circ}_{\,\circ}$   $CH_2D_2$  in Betracht. Für die beobachtete Verdopplung der Umwandlung dürften diese Beimengungen unmöglich verantwortlich sein, zumal Eucken und seine Mitarbeiter gezeigt haben, daß die  $CD_4$ -Umwandlungen durch Zumischen von wenig  $CH_4$  auch nur wenig beeinflußt werden. Entsprechend verändert die Zufügung von etwas  $CD_4$  die einfache  $CH_4$ -Umwandlung kaum und hat jedenfalls nicht das Auftreten eines zweiten Umwandlungspunktes zur Folge.

Es muß ferner als sicher gelten, daß dieser eine Umwandlungspunkt des  $CH_4$  auch der einzige ist, den dieses Gas besitzt, und daß bei tieferen Temperaturen als  $10^\circ$  abs. eine weitere Umwandlung nicht mehr zu erwarten ist. Der bündige Beweis für diese Tatsache ist schon früher durch eine Untersuchung über die Entropie des  $CH_4$  geführt worden²). Würde nämlich ein weiterer noch unbekannter Umwandlungspunkt des  $CH_4$  existieren, so müßte die nach den bisherigen Messungen bestehende Übereinstimmung von calorischer und statistischer Entropie verlorengehen, und man käme zu dem sinnlosen Ergebnis, daß die calorische Entropie größer als die statistische wird, obwohl bei der Berechnung der statistischen Entropie alle Möglichkeiten für die Einstellung des Moleküls im Phasenraum bereits

A. PERLICK, Diss. Göttingen 1936. A. EUCKEN und H. VEITH, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 275; 38 (1937) 393.
 A. FRANK und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. 36 (1937) 291.

berücksichtigt sind. EUCKEN hat später in seiner eben erwähnten Arbeit unsere mehr indirekte Schlußweise experimentell ergänzt und ist auf Grund von Messungen an  $CH_4-CD_4$ -Gemischen zu dem Schluß gekommen, daß das Methan  $CH_4$  wenigstens bei normalem Druck keine Umwandlung zeigt, die der unteren des  $CD_4$  entspricht.

In diesem Zusammenhang sind Beobachtungen des optischen Verhaltens von Interesse, über die der eine von uns Versuche mit Herrn Kruis angestellt hat. Die  $CH_4$ -Umwandlung machte sich optisch im Polarisationsmikroskop überhaupt nicht bemerkbar; oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes ist der Kristall völlig isotrop. Dieses Verhalten wird von den Methanen  $CD_4$  und  $CH_3D$  am oberen Umwandlungspunkt vollständig geteilt. Dagegen werden die isotropen Phasen II des  $CD_4$  und  $CH_3D$  bei weiterer Abkühlung beim Übergang in die Phase III schwach doppelbrechend. Der optische Befund verrät also einwandfrei, daß die  $CH_4$ -Umwandlung den oberen Umwandlungspunkten der deuterierten Methane entspricht. Diese Folgerung ist mit den Euckenschen Versuchen über das Verhalten von  $CH_4$ - $CD_4$ -Gemischen in Einklang, nach denen die  $CH_4$ -Umwandlung beim Zusatz von mehr und mehr  $CD_4$  monoton in die obere  $CD_4$ -Umwandlung (und nicht in die untere!) übergeht.

Demnach wird auch bei den Methanen die von Kruis und Clusius aufgestellte Regel befolgt, nach der bei homöopolaren Verbindungen durch Deuteriumersatz die Umwandlungen nach höheren, die Schmelzpunkte nach tieferen Temperaturen zu verschoben werden. Im Sinne der gleichen, zuerst bei den Schwefel- und Selenwasserstoffen gefundenen Gesetzmäßigkeiten sind die Umwandlungswärmen der D-Verbindungen größer und ihre Schmelzwärmen kleiner als die der H-Verbindungen<sup>1</sup>).

3. Nach den an  $CH_3D$  und  $CD_4$  gemachten Erfahrungen darf man das Auftreten zweier Umwandlungspunkte auch für die Gase  $CD_3H$  und  $CH_2D_2$  erwarten. Dies hat inzwischen der eine von uns für reines  $CH_2D_2$  gemeinsam mit J. Freeman bestätigen können. Das normale Verhalten der Methane ist also durch zwei Umwandlungen gekennzeichnet und das Fehlen der unteren Umwandlung beim  $CH_4$  muß als Besonderheit gelten, während infolge der historischen Reihenfolge in der Auffindung der Umwandlungen der Sachverhalt zunächst umgekehrt zu liegen schien.

<sup>1)</sup> A. KRUIS und K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 156.

Z. physikal, Chem. Abt. B. Bd. 46, Heft 2.

Die wahren Ursachen dieser Merkwürdigkeit sind uns in den Einzelheiten zwar noch verborgen. Man wird aber die Mitwirkung der Nullpunktsenergie für das Verschwinden der  $CH_4$ -Umwandlung annehmen müssen, wie früher schon angedeutet wurde<sup>1</sup>). Die mit einer Pendelschwingung des Gesamtmoleküls verknüpfte Bewegung hat von allen fünf Methanen beim  $CH_4$  die größte Nullpunktsenergie. Ebenso wie nun beim kondensierten Helium die Nullpunktsenergie das Auftreten einer gewöhnlichen festen Phase beim Sättigungsdruck überhaupt verhindert, dürfte beim  $CH_4$  die Nullpunktsenergie gerade so groß sein, daß die Bildung der bei den übrigen Methanen vorliegenden doppelbrechenden Modifikation unmöglich ist. Es steht eben noch bei den tiefsten Temperaturen dem  $CH_4$ -Kristall durch die Nullpunktsbewegung so viel Energie zur Verfügung, daß gerade noch die Phase II, aber nie der Kristall III stabil sein kann.

Damit fällt einiges Licht auf den Ausgangspunkt unserer Arbeit. Wenn wir auch noch keine endgültige Klärung hinsichtlich der Natur der Methanumwandlungen erzielen konnten, so haben sich doch keine Beweise gegen die Auffassung der oberen Umwandlung als Rotationsumwandlung bringen lassen. Eine Anzahl von Tatsachen spricht sogar dafür. Denn es ist einwandfrei festgestellt, daß durch Isotopenersatz eine starke Beeinflussung nur der Umwandlungen und der Molwärmen in ihrer unmittelbaren Nähe, nicht aber des Verlaufes der Molwärme bei höheren Temperaturen und auch nicht des Schmelzprozesses stattfindet. Es ist sogar charakteristisch, daß sich am Schmelzpunkt alle Methane fast gleich verhalten. Dies zeigt, daß eine Veränderung des Potentialfeldes des Gitters durch Isotopenersatz tatsächlich nicht nachweisbar ist. Zu demselben Ergebnis hat das Studium der Entropie des CH<sub>3</sub>D geführt, das auf eine völlige Gleichberechtigung in der räumlichen Lagerung der H- und D-Atome in der Phase III hinweist<sup>2</sup>).

Die weitere Bearbeitung der Aufgabe ist klar vorgezeichnet. Sobald die Gase  $CH_2D_2$  und  $CD_3H$  genauer untersucht sind, bei denen hinsichtlich der Zahl der Umwandlungen mit keinen neuen Überraschungen zu rechnen ist, wird die Untersuchung einiger typischer Vertreter der Silicium- und Germaniumwasserstoffe, von denen nur das  $SiH_4$  bislang geprüft ist, von Interesse sein. Es ist einigermaßen schwierig, Vorhersagen über das Verhalten etwa des  $GeH_4$ ,  $GeD_4$  oder

<sup>1)</sup> A. KRUIS, L. POPP und K. CLUSIUS, Z. Elektrochem. 43 (1937) 665.

<sup>2)</sup> K. Clusius, L. Popp und A. Frank, Physica 4 (1937) 1104.

SiD<sub>4</sub> zu machen. Denn es hat sich ja in zunächst sehr überraschender Weise gezeigt, daß durch Isotopenaustausch — den man gewöhnlich als einen recht geringfügigen Eingriff in das Molekül betrachtet neue Effekte gerade an den Umwandlungen hervorgerufen werden. In diesem Zusammenhang verdient der Umstand Aufmerksamkeit, daß beim CH<sub>3</sub>D die beiden Umwandlungen 7.31° voneinander entfernt sind, während beim CD<sub>4</sub> der Abstand nur noch 4.85° beträgt, obwohl gleichzeitig der "Schwerpunkt" der Umwandlungen von etwa 19.53° auf 24.67° heraufrückt. Es sieht also so aus, als ob mit steigender Umwandlungstemperatur die untere Gitterumwandlung die obere Umwandlung einholt. Gerade aus diesem Grunde ist es bedeutsam, daß SiH4 nur eine einzige Umwandlung zeigt, und zwar mit Gitteränderung, die bei 63<sup>-4</sup>5° abs. liegt<sup>1</sup>). Wir möchten danach erwarten, daß auch SiD4, GeH4 und GeD4 nur eine Umwandlung aufweisen werden. Für die theoretische Forschung ergibt sich aber die Aufgabe, die Existenz zweier dicht aufeinander folgender Umwandlungen als das "naturnotwendige" normale Verhalten der Methane darzutun.

4. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß der eine von uns gemeinsam mit Herrn G. Wolf kürzlich einen weiteren Fall der in der vorliegenden Arbeit behandelten Art aufgefunden hat. Während der Bromwasserstoff HBr drei Umwandlungen aufweist, verschmelzen bei  $DB\dot{r}$  die beiden oberen Umwandlungspunkte zu einem einzigen, so daß dieses Gas nur zwei Umwandlungen besitzt. Über diese Merkwürdigkeit wollen wir demnächst ausführlicher berichten.

Der eine von uns dankt der I.G.-Chemikerhilfe für die Gewährung eines Stipendiums. Ferner sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten, Herrn Mechanikermeister E. Holz für den Bau des Verflüssigers und Herrn Oberwerkführer M. Steigelmann für technische Hilfeleistungen zu vielem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 213.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

# Über hochverdünnte Flüssigkeitsgemische.

Von

#### H. Harms.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Halle/Wittenberg.)

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 40.)

Es werden genaue Dichtemessungen (drei Einheiten in der 7. Dezimale) an verdünnten Flüssigkeitsgemischen mitgeteilt. An diesen Messungen wird geprüft, von welcher Konzentration ab die Raumbeanspruchung des Gelösten konstant ist (Volumenadditivität). Die Ergebnisse werden mit entsprechenden Messungen der Mischungswärmen (zur Prüfung der Energieadditivität) verglichen. Aus neu bestimmten Verdampfungswärmen und Mischungswärmen wird die Solvatationsenergie der gelösten Moleküle genauestens bestimmt. Ferner wird angegeben die molare Raumbeanspruchung von Äthanol, der nur aus Einermolekülen besteht und die von dem jeweiligen molekularen Verteilungszustand abhängige Verdampfungsarbeit, die bei der Überführung von 1 Mol Alkohol aus verschiedenen Lösungen in den Dampfzustand aufgewandt werden muß.

#### Einleitung.

Flüssigkeiten stellen sich uns als eine verhältnismäßig dichte Aneinanderlagerung von Teilchen molekularer Größe, als ein "molekulares Gemenge" mit wohldefinierten und experimentell bestimmbaren makroskopischen Eigenschaften vor. Mischen wir zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten, so findet je nach dem Wechselspiel zwischen der eine vollkommene molekulare Durchmischung anstrebenden Molekularbewegung und den zwischen den gestalthaften molekularen Teilchen bestehenden Kraftwirkungen eine nach Art und Grad bestimmte Durchmischung statt. Fragen wir nach den Eigenschaften solcher "molekularer Gemenge", d. h. fragen wir nach den für die makroskopischen Eigenschaften solcher Gemenge gültigen "Mischungsregeln", so stehen wir — wie das aus dieser molekularen Darstellung deutlich wird — bei der Beantwortung dieser Frage vor einer überaus schwierigen Aufgabe. Bei allen hier einsetzenden Diskussionen¹) ist

Siehe hierzu die Arbeiten von K. Fredenhagen, Z. Physik 87 (1933) 62;
 88 (1934) 806. Physik. Z. 36 (1935) 194, 321, 566. Z. ges. Naturwiss. 1 (1935) 278.
 Z. Elektrochem. 43 (1937) 28. E. Hückel, Z. Elektrochem. 42 (1936) 753.
 K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.

die Frage von grundlegender Bedeutung, ob sich beim Mischen die den Zustand einer Flüssigkeit am besten charakterisierenden Eigenschaften nämlich Volumen und Energie additiv verhalten. Die Diskussion dieser Frage hat deshalb eine so große Bedeutung, weil hier die Ansatzpunkte zu einer Theorie binärer Flüssigkeitsgemische liegen. K. L. Wolf und Mitarbeiter haben in zahlreichen Untersuchungen an einfachsten ionenfreien Flüssigkeitsgemischen, unter denen hier den Untersuchungen der Raumbeanspruchung und der Mischungswärmen eine besondere Bedeutung zukommt, sich bemüht, für die theoretische Erörterung dieser Frage zunächst eine breitere Beobachtungsgrundlage zu schaffen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen findet seinen Ausdruck in der Auffindung und Definition der Fachausdrücke "Mischung" und "Lösung"¹), denen urbildliche Bedeutung im Bereich der Flüssigkeiten zukommt. Ihr Verhalten gegenüber den Mischungsregeln

$$E_{12} = c_1 E_1 + c_2 E_2$$

 $(E_1, E_2)$ : molare Eigenschaften der zur Mischung gelangenden Komponenten 1 und 2;  $c_1$ ,  $c_2$ : Molenbrüche) kann derart charakterisiert werden, daß sowohl die "Mischungen" als auch die "Lösungen", Abweichungen von diesen Mischungsregeln zeigen. Flüssigkeitsgemische, die im ganzen Konzentrationsbereich den oben angegebenen Mischungsregeln genügen und die oft als "ideale" Mischungen definiert wurden, gibt es im Bereich wirklicher Flüssigkeiten nicht. Nur einige Mischungen (z. B. die dipollosen Flüssigkeitsgemische wie Cyclohexan-Benzol oder Benzol-Hexan) zeigen einfach zu übersehende, vorwiegend durch Packungseffekte bedingte Abweichungen, die, falls sie auf 1 Mol einer Komponente bezogen werden, in der angenäherten Linearität der Abweichungen mit der Konzentration zum Ausdruck kommen<sup>2</sup>). Gegenstand dieser Arbeit ist das Verhalten binärer Flüssigkeitsgemische, in denen die eine Komponente stark im Überschuß ist ("hochverdünnte" Flüssigkeitsgemische), zu untersuchen, wobei insbesondere die Frage nach der Volumen- und Energieadditivität in solchen hochverdünnten Flüssigkeitsgemischen experimentell untersucht und einige daraus abzuleitende Folgerungen

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Siehe hierzu K. L. Wolf, Z. ges. Naturwiss. 2 (1936) 297. <sup>2</sup>) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit. K. Fredenhagen sowie E. Hückel, loc. cit., weisen demnach auch darauf hin, daß diese Mischungsregeln keine befriedigende Grundlage einer allgemein gültigen Theorie binärer Flüssigkeitsgemische darstellen.

bezüglich anderer Eigenschaften aufgezeigt werden sollen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf die Frage zu lenken sein, ob und von welcher Verdünnung ab Volumen- und Energieadditivität tatsächlich beobachtet werden kann. Obwohl die experimentelle Beantwortung dieser Frage für die theoretischen Arbeiten sehr groß ist, ist die Zahl der Beobachtungen, die dieser Frage einen sicheren Boden geben könnten, bisher äußerst spärlich. Eine gewisse Grundlage geben frühere von uns ausgeführte Messungen der Orientierungspolarisation P', der Mischungswärmen Q und der Raumbeanspruchung V. Während die Messungen der Mischungswärmen bereits mit hinreichender Genauigkeit durchgeführt werden konnten, fehlten bisher die entsprechenden Messungen der Dichten, die, da Abweichungen von der Mischungsregel  $V_{Max} = c_4 V_M + c_2 V_{Max}^{-1}$ 

im Bereich hochverdünnter Flüssigkeitsgemische bestimmt werden sollen, mit großer Genauigkeit ausgeführt werden mußten. Im folgenden Teil wird eine für solche Messungen geeignete Apparatur beschrieben.

#### Experimenteller Teil.

Τ.

Zur Bestimmung der Dichten von Flüssigkeitsgemischen wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, Dichtemessungen mit größter Genauigkeit auszuführen. Dazu schien es zweckmäßig, die Auftriebsmethode von Kohlrausch und Hallwachs?) zu einer Differenzmethode, wie sie von W. Prang³) kürzlich zur Messung genauester Dichten von wässerigen Elektrolytlösungen angegeben wurde, weiter auszubauen. Prinzip der Messung ist die unter weitgehend gleichen Bedingungen durchgeführte Differenzwägung zweier ähnlicher Schwimmer, die in Flüssigkeiten verschiedener Dichte tauchen.

Bei der Entwicklung der Apparatur waren neben den durch die vorliegende Aufgabe gegebenen Erfordernissen noch andere Gesichtspunkte maßgebend, von denen hier zwei erwähnt seien:

1. H. Behrens<sup>4</sup>) findet bei seinen auf einer dilatometrischen Methode beruhenden Messungen des Ausdehnungskoeffizienten von

 $<sup>^{1})</sup>$  Der Index M bedeutet, daß auf molare Mengen bezogen wird.  $^{2})$  F. Kohlbausch und W. Hallwachs, Wied. Ann.  $50\,(1893)\,118\,;\,53\,(1894)\,14,$   $^{3})$  W. Prang, Ann. Physik 31 (1938) 681.  $^{4})$  H. Behrens, Diss. Halle 1938.

Alkoholen bei bestimmten Temperaturen (39°C) Unregelmäßigkeiten (Sprünge, Hysteresiserscheinungen), die — falls das Experiment bestätigt werden kann — als eine Folge molekularer Umordnung in den betreffenden Flüssigkeiten angesehen werden müssen¹). Wegen der grundsätzlichen Bedeutung dieser Frage, die mit den von J. Magat²) untersuchten Anomalien verschiedener Eigenschaften des Wassers zwischen 35° und 40° in Zusammenhang stehen könnte, ist vorgesehen, mit Hilfe der weiter unten beschriebenen Apparatur auf einem experimentell unabhängigem Wege diese Frage durch Messung der Temperaturabhängigkeit genauester Dichten zu entscheiden.

2. Auf dem Gebiet der technischen Schmierung, insbesondere der Grenzschmierung, ist heute vor allem die Frage nach der Haftfestigkeit der Schmiermittelmoleküle an dem Lagermetall bzw. den Lagerersatzstoffen von ausschlaggebender Bedeutung. Die Beantwortung dieser Frage soll ebenfalls mit Hilfe der Apparatur erfolgen. Hierzu sollen zunächst Messungen an Flüssigkeitsgemischen durchgeführt werden, deren molekulare Zusammensetzung bekannt ist, und zwar derart, daß in den einen der beiden (mit dem gleichen Flüssigkeitsgemisch beschickten) Standzylinder definierte, optisch glatte Metallflächen (Folien bekannter Größe) hineingebracht werden. Sind die vielfach begründeten Vorstellungen über die bevorzugte Adsorption von Molekülen mit "aktiven" (z. B. polaren) Gruppen richtig, so folgt, falls ein Flüssigkeitsgemisch mit verschiedenartigen "aktiven" und "inaktiven" Molekülen vorliegt, daß bei spezifischer Adsorption der einen Komponente eine Dichteänderung resultieren muß. Aus der Dichteänderung kann, da die Größe der Metalloberfläche makroskopisch ausmeßbar ist, die Zahl der pro Quadratzentimeter adsorbierten Moleküle (die "Besetzungszahl") berechnet werden. Die Bedeutung dieser Zahl für die Schmierfähigkeit ist bisher noch nicht recht erkannt bzw. untersucht worden. Messungen bei verschiedenen Temperaturen gestatten, aus der Temperaturabhängigkeit der "Besetzungszahlen" die Haftfestigkeit der Moleküle zu berechnen. Eine Überschlagsrechnung an einem bestimmten Flüssigkeitsgemisch ergab für die bei spezifischer Adsorption auftretende Dichteänderung unter der Annahme, daß die "aktiven" (Dipol-)Moleküle vom Metall nur

In Weiterführung der Dissertationsarbeit von H. Behrens werden an unserem Institut teilweise seine Messungen nach der gleichen Methode mit größerem experimentellem Aufwand von R. Grafe wiederholt.
 J. Magat, Ann. Chim. Physique 6 (1936) 108.

in monomolekularer Schicht adsorbiert werden und in den einen der beiden Standzylinder eine Metallfolie von 16 cm² Oberfläche gebracht wird, eine Änderung der Dichte um den Betrag 0 00000004. Erhöht man die Zahl der Metallfolien, so erhöht sich entsprechend die Dichteänderung und damit die Meßgenauigkeit. Immerhin muß für derartige Messungen eine Genauigkeit von 3 bis 4 Einheiten in der 8. Dezimale der Dichte gefordert werden.

Da in der vorliegenden Arbeit organische Flüssigkeiten wie Methanol, Äthanol, Benzol, Cyclohexan und ihre Gemische zur Messung gelangen sollten und diese Substanzen einen im Verhältnis zum Wasser großen Ausdehnungskoeffizienten haben, mußte bereits bei einer für die vorliegende Arbeit hinreichenden Meßgenauigkeit von einigen Einheiten in der 7. Dezimale besondere Sorgfalt auf die Konstanz der Temperatur während der Messung gelegt werden. Aus diesem Grunde war es nicht mehr möglich, auf eine Temperaturbestimmung der Meßflüssigkeit während des Versuches zu verzichten. Weiter mußte, da die zur Messung gelangenden Flüssigkeiten bereits bei Zimmertemperatur einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck haben, die Verdampfung möglichst weitgehend behindert werden, so daß hierdurch keine wesentlichen Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische eintreten konnten. Der Aufbau der Apparatur wurde in seiner ganzen Anlage so vorgenommen, daß bei einem späteren Wechsel der Schwimmer (Übergang zu größeren Schwimmern) die für weitere Messungen notwendige Meßgenauigkeit von 3 bis 4 Einheiten in der 8. Dezimale der Dichte erreichbar sein sollte.

## Der Aufbau der Apparatur.

Zur Vermeidung von Erschütterungen wurde im Erdgeschoß ein schwerer Zementsockel  $(Zs)^1$ ) 1 m tief in die Erde hineingelassen. Auf seine mit dem Fußboden in gleicher Höhe liegende quadratische Oberfläche wurde, zur weiteren Dämpfung von eventuell vorhandenen Erschütterungen, eine 1 cm dicke Eisenfilzplatte (E) gelegt. Auf dieses Fundament wurde ein Block (B) massiv gemauert, dessen Vorderansicht aus der Abb. 1 zu ersehen ist. Zwischen den an den Seiten hochgezogenen Wänden (W) dieses Blockes befindet sich ein 150 l fassender Thermostat (T), der gegen Temperaturschwankungen des Zimmers gut isoliert ist. Eine 2 cm starke Schieferplatte (Sp),

<sup>1)</sup> Die Buchstaben in Klammern geben die Bezeichnung der Gegenstände in der Abb. 1. bzw. weiter unten in der Abb. 2.

die mit Filzunterlage auf den Wänden des Blockes liegt, dient als Aufstellung für Waage (Wg) und Galvanometer (G). Wie genaue Beobachtungen der Schwingungen der Waage und des 4 m langen Lichtzeigers des Galvanometers zeigten, werden durch kräftiges Auf-

und Abgehen verursachte Erschütterungen des Fußbodens nicht auf die Meßinstrumente übertragen. Ш  $Z_{S}$ 

Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Präzisionsdichten.

Abb. 2. Standzylinder und Schwimmer.

Abb. 2 zeigt Konstruktion und Größenverhältnisse der zu den Messungen benutzten Standzylinder (Z) und Schwimmer (S). Die Standzylinder wurden im allgemeinen mit etwa 11 Flüssigkeit beschickt. Die Schwimmer enthielten jeweils soviel Quecksilber (Hg), daß sie in den betreffenden Lösungsmitteln ein Gewicht von einigen 0°1 g hatten; ihr Volumen betrug bei den bisher ausgeführten Versuchen 300 cm³.

Konzentrationsänderungen der Flüssigkeitsgemische infolge Verdampfung wurden soweit irgend möglich durch Verwendung der Schliffe I bis IV vermieden. Die Einführung der Thermoelemente (Th) durch den Schliff II in den Standzvlinder, sowie die Konstruktion des Rührers (R), der in einem auf den Schliff III gesetzten als Führung dienenden K.P.G.-Rohr läuft, ist aus der Abbildung zu ersehen. Schliff IV nimmt die Arretiervorrichtung für die Schwimmer auf und dient gleichzeitig als zeitweilige Öffnung für die Zugabe von Lösungen. Die Verdampfung der Flüssigkeitsgemische durch den für die Aufhängung der Schwimmer erforderlichen offenen Schliff I wird erschwert durch ein 15 cm langes Glasrohr (Gr), das durch die zwei Bohrungen (B in Abb. 1) der Grundplatte der Waage unmittelbar in die allseitig verschlossene Waage führt. Gleichzeitig dient das Glasrohr zum Schutz der Aufhängevorrichtung gegen Luftströmungen. Die Standzylinder stehen auf einem fest im Thermostaten eingebauten verchromten Messingtisch (M in Abb. 1), der für jeden der beiden Standzylinder drei bewegliche Klemmen trägt, die die Zylinder gegen ihren oft erheblichen Auftrieb im Wasser halten und eine reproduzierbare Justierung der Standzvlinder ermöglichen.

#### Temperaturkonstanz.

An die Temperaturkonstanz mußten, wie bereits erwähnt, ganz besonders hohe Anforderungen gestellt werden. Eine Abschätzung für die zu fordernde Temperaturkonstanz ergab unter Benutzung eines für die vorgesehenen Messungen angenommenen größten Ausdehnungskoeffizienten bei einer angestrebten Dichtegenauigkeit von 3 bis 4 Einheiten in der 8. Dezimale eine zulässige Fehlergrenze in der Temperaturbestimmung von <sup>2</sup>/<sub>10000</sub> Grad C. Zur Erreichung und Prüfung dieser Temperaturkonstanz wurden folgende Maßnahmen ergriffen: Das Zimmer wurde mit Hilfe von drei elektrischen Widerständen über ein Kontaktthermometer und ein Vertix-Relais geheizt. Durch einen schnell laufenden Ventilator wurde eine kräftige Durchmischung der Luft erzielt und Wärmeschichtungen im Zimmer vermieden. Die Temperatur des Zimmers konnte so über die ganze Dauer einer Versuchsreihe — in der Regel waren dies 10 bis 14 Stunden — auf <sup>2</sup>/<sub>10</sub> Grad C konstant gehalten werden. In dem 150 l fassenden Wasserthermostaten befanden sich zwei symmetrisch angeordnete Heizlampen mit je 100 Watt, deren Schaltung in derselben Weise wie die der drei Widerstände im Zimmer erfolgte, jedoch unter Verwendung eines besonders empfindlichen Kontaktthermometers (1° C entsprach auf der Temperaturskala einer Länge von 1 cm). Zwei Rührer ( $R_2$ ), die von zwei Synchronmotoren angetrieben wurden, ergaben eine stets gleichmäßige Rührung des auf 20°0° C gehaltenen Wassers in dem Thermostaten. Die Schwankungen der Thermostatentemperatur, deren volle Periode klein gegenüber der Dauer eines Versuches war, wurden mit einem Beckmann-Ultrathermometer zu  $^{1}$ /1000 Grad C gemessen.

Zur Bestimmung der Temperaturdifferenzen der Meßflüssigkeiten in den beiden Standzylindern dienten die bereits erwähnten Thermoelemente (siehe Abb. 2). Je sechs Lötstellen des Kupfer-Konstantan-Thermoelements waren nahe am Rande eines zylindrischen Aluminiumblockes elektrisch gut isoliert in 1 mm Bohrungen eingeführt. Die Abmessungen der Aluminiumblöcke entsprachen den Größenverhältnissen einer gewöhnlichen Thermometerkugel. Die Aluminiumblöcke, die etwas Spiel in dem sie umgebenden dünnwandigen Glasrohr haben, wurden, um bessere Wärmeleitung zu erzielen, mit Woodschem Metall eingegossen. Der bei Temperaturdifferenzen auftretende Thermostrom wurde mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun gemessen. Da für die vorliegenden Messungen das Galvanometer nur als Nullinstrument benutzt wurde, konnte auf eine genaue Bestimmung des Galvanometerausschlages in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz in den beiden Meßzvlindern verzichtet werden. Eine verhältnismäßig rohe Messung ergab jedoch, daß ein Ausschlag von 10 cm auf der 4 m vom Galvanometer befindlichen Skala etwa einer Temperaturdifferenz von <sup>1</sup>/<sub>100</sub> Grad C entsprach. Da 2 mm auf der Skala noch abgelesen werden können, dürfte die Meßgenauigkeit in der Größe von einigen 1/10000 Grad C liegen.

# Die Differenzwägung der Schwimmer.

Die Genauigkeit der Differenzwägung der Schwimmer war bei der gegebenen Versuchsanordnung im wesentlichen bestimmt durch die Art der Aufhängevorrichtung der Schwimmer und, wenn zu größten Schwimmern übergegangen wurde, durch die verhältnismäßig große durch die Reibung der Schwimmer in den Flüssigkeiten verursachte Dämpfung der Waage. Die Dämpfung der Waage wurde durch Austausch der üblichen Waagschalen mit den Waagschalen einer Mikrowaage im Bereich des Möglichen herabgesetzt. Die Auf-

hängevorrichtung bestand, wenn bei der Beschreibung von oben angefangen wird, aus einem verchromten S-Haken, einer silbernen feingliedrigen Kette (zur Einstellung der Schwimmerhöhe in den Standzylindern), der Mikrowaagschale, zwei vergoldeten ineinander gehakten Stahldrähten mit Öse und einem Platinhaardraht. Der Platinhaardraht (r = 0.05 mm) wurde in der üblichen Weise<sup>1</sup>) behandelt und in den gerade zur Messung gelangenden, organischen Lösungsmitteln aufbewahrt. Die Gleichgewichtslagen der Waage wurden jeweils aus sieben mittleren Schwingungen von 14 bis 16 noch beobachtbaren Schwingungen bestimmt. Vor jeder Meßreihe wurde der Nullpunkt der Waage über mehrere Stunden beobachtet. Er war, wenn alle sonstigen Bedingungen (Konstanz der Temperatur usw.) erfüllt waren, innerhalb der Meßfehler konstant. Die Gewichtsbestimmungen der Schwimmer in den verschieden konzentrierten Flüssigkeitsgemischen erfolgte stets mehrmals und nach öfterem Rühren der Meßflüssigkeit. Die Werte blieben bei weiterem Rühren konstant, was zugleich die Gewähr für eine volle Durchmischung der Flüssigkeiten gab<sup>2</sup>). Die Differenzgewichte der Schwimmer konnten so stets auf  $+\frac{1}{20}$  mg bestimmt werden, woraus sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Meßgenauigkeit von 3 Einheiten in der 7. Dezimale der Dichte ergibt.

## Herstellung der Konzentrationen der Flüssigkeitsgemische.

Die mit der beschriebenen Apparatur zu erreichende Meßgenauigkeit erfordert, wenn die Ergebnisse voll ausgewertet werden sollen, eine genaue Bestimmung der Konzentration der Flüssigkeitsgemische. Volumetrische Pipettierungen mit Mikrobüretten wurden versucht, waren aber nicht mehr ausreichend. Die kleinsten Konzentrationen (Molenbruch  $< 0^{\circ}001$ ) wurden durch Zugabe von Stammlösungen, deren Konzentrationen vorher gravimetrisch bestimmt wurden, die höheren Konzentrationen (Molenbruch  $> 0^{\circ}001$ ) durch Zugabe der reinen zu lösenden Komponente aus einer Mikrowägebürette³) (Inhalt  $\sim 10~{\rm cm}^3$ ) hergestellt. Die so erreichten Konzentrationen konnten mit hinreichender Genauigkeit angegeben werden.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen. Braunschweig: Vieweg 1936. S. 137. W. Prang, Ann. Physik 31 (1938) 681.
2) In Vorversuchen war die Wirkung der Rührer (R) bereits mit Farblösungen untersucht worden.
3) S. J. Mika, Die exakten Methoden der Mikromaβanalyse. Stuttgart: Enke 1939. S. 63.

#### Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen.

Die Alkohole "pro analysi" wurden nach der Vorschrift von P. Walden") mit Aluminiumamalgam und Sulfanilsäure behandelt. Ihr Wassergehalt beträgt nach früheren Untersuchungen") höchstens  $1^{0}_{-00}$ . Benzol, Cyclohexan. Tetrachlorkohlenstoff wurden in der üblichen Weise") gereinigt. Das zur Eichung der Apparatur benutzte destillierte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von  $4\cdot 10^{-6}~\Omega^{-1}~\rm cm^{-1}.$  Die Dichten des Wassers bei  $20^{\circ}$ C wurden dem Tabellenwerk von Landolt-Börnstein nach Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt entnommen.

#### II.

Die zum Vergleich mit den volumetrischen Bestimmungen herangezogenen Mischungswärmen wurden von H. Frahm und K. Merkel<sup>4</sup>) mit einer bereits beschriebenen Apparatur<sup>5</sup>) durchgeführt. Die für den Zustand der Moleküle in hochverdünnten Mischungen weiter unten mitgeteilten Ergebnisse der Verdampfungswärmen von reinen Flüssigkeiten wurden nach Messungen von E. Steurer<sup>6</sup>) aus der Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke berechnet.

#### Verfahren zur Auswertung der Messungen.

Bezeichnet  $R_1$  und  $G_1$  das Volumen und das Gewicht des Schwimmers 1,  $R_2$  und  $G_2$  das Volumen und das Gewicht des Schwimmers 2, so gilt bei der Differenzwägung der Schwimmer im Gleichgewicht, wenn  $\varrho_0$  die Dichte (in g/cm³) des in beiden Zylindern befindlichen reinen Lösungsmittels bedeutet und die Herstellung des Gleichgewichtes durch Auflegen eines Gewichtes  $P_x$  auf der Seite des zweiten Schwimmers erzielt wurde:

$$G_1 - \varrho_0 R_1 = G_2 - \varrho_0 R_2 + P_x^7$$
).

Befindet sich in dem einen der beiden Zylinder statt des reinen

<sup>1)</sup> P. Walden, Z. physik. Chem. 114 (1925) 281.
2) Nach einer Titrationsmethode von K. Fischer, Z. angew. Ch. 48 (1935) 394.
3) Siehe z. B.: H. Frahm, Würzburger Diss. 1937.
4) H. Frahm, Würzburger Diss. 1937 sowie K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.
K. Merkel, demnächst erscheinende Hallesche Dissertation.
5) K. L. Wolf und H. Frahm, Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 411.
6) E. Steurer, Würzburger Diss. 1937. E. Steurer und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 101. Dort auch Beschreibung der zur Messung benutzten Apparatur.
7) Alle Bestimmungen, die der Gewichte, der Volumina und der Dichten wurden auf Vakuum umgerechnet.

Lösungsmittels das Flüssigkeitsgemisch, dessen Dichte  $\varrho_{12}$  zu ermitteln ist, so gilt, wenn das Gleichgewicht der Waage durch Auflegen eines Gewichtes  $P_{\nu}$  (statt  $P_{\tau}$ ) hergestellt werden konnte:

$$G_1 - \varrho_{12}R_1 = G_2 - \varrho_0R_2 + P_u$$

Durch Differenzbildung erhält man für die Dichte des Flüssigkeitsgemisches:

 $\varrho_{12} = \frac{P_x - P_y}{R_1} + \varrho_0$ 

und daraus für das Molvolumen von 1 g-Mol Mischung

$$V_{M_{12}}^{ ext{exp.}} = rac{M_{12}}{
ho_{12}}$$
 ,

wobei  $M_{12}$  das mittlere Molekulargewicht bedeutet, was aus den Molekulargewichten der reinen Komponenten  $(M_1 \text{ bzw. } M_2)$  und den Molenbrüchen  $(c_1 \text{ bzw. } c_2)$  nach der einfachen Mischungsregel (1) zu berechnen ist:

 $M_{12} = c_1 M_1 + c_2 M_2. (1)$ 

Betrachten wir nun zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, so gilt, wenn man von den Wirkungen an den Grenzflächen absieht, die strenge Gültigkeit der Volumenadditivität, also:

$$V_{M_{12}}^{\text{ber.}} = c_1 V_{M_1} + c_2 V_{M_2}.$$
 (2)

 $V_{\mathcal{M}_1}\!=\!\mathrm{Molvolumen}$ der Komponente 1,  $V_{\mathcal{M}_2}\!=\!\mathrm{Molvolumen}$ der Komponente 2.

Alle Abweichungen 
$$\Delta V = V_{M_{12}}^{\text{ber.}} - V_{M_{12}}^{\text{exp.}}$$

die beim Mischen zweier mischbarer Flüssigkeiten gegenüber dieser Mischungsregel auftreten, sind auf Änderungen des Grades der molekularen Verteilung und auf Packungseffekte beim Lösungsvorgang zurückzuführen und sind bestimmt durch Größe und Gestalt der molekularen Teilchen und deren zwischenmolekulare Kräfte. In den folgenden Abb. 3, 5, 6 und 7 sind die Abweichungen nicht wie das durch die obige Gleichung definierte  $\Delta V$  auf 1 Mol Lösung in Kubikzentimeter bezogen, sondern zur besseren molekularen Diskussion auf 1 Mol der zu lösenden Komponente 1.

 $\varDelta V/c_1=\varDelta V_{M_1}=,, \ddot{\rm Anderung}$ der Raumbeanspruchung bezogen auf 1 Mol der Komponente 1."

Gleichzeitig wird hierdurch der beste Vergleich mit den Ergebnissen der in den gleichen Abbildungen auf 1 Mol der Komponente 1 bezogenen Mischungswärmen  $(Q_M)$  gegeben.

# Vergleich der Ergebnisse aus Mischungswärmen und Raumbeanspruchung.

Die auf 1 Mol der Komponente 1 bezogenen Abweichungen von der Mischungsregel (2) geben bei einem binären Flüssigkeitsgemisch, falls Dichteänderungen der Komponente 2 vernachlässigt werden können, ein quantitatives Maß für die Änderungen des Molvolumens der Komponente 1 mit der Konzentration. Als ein Beispiel nennen wir

das Flüssigkeitsgemisch Äthylalkohol - Cyclohexan. Das durch den OH-Dipol des Alkohols nur wenig polarisierbare Cyclohexan hat eine im Vergleich zu anderen Mischungspartnern wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff nur geringe Wechselwirkung dem Alkohol, was, wie weiter unten genauer gezeigt wird, seinen sichtlichen Ausdruck in der geringen Solvatationsenergie Alkohol-Cyclohexan findet. Mit wesentlichen Dichteänderung Cyclohexans um den OH-Dipol des Alkohols

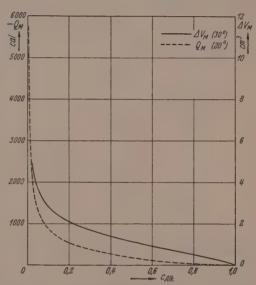


Abb. 3. Änderung der molaren Raumbeanspruchung  $(\varDelta V_{\mathcal{M}})$  und molare Mischungswärme  $(-Q_{\mathcal{M}})$  von Äthanol in Cyclohexan.

ist daher nicht zu rechnen. In der Abb. 3 sind die molaren Abweichungen  $\Delta V_M$  sowie die auf 1 Mol bezogenen Mischungswärmen  $-Q_M$  als Funktion der Alkoholkonzentration (Mischungspartner: Cyclohexan) aufgezeichnet. Die mit abnehmender Alkoholkonzentration zunehmende Volumendilatation ist quantitativ mit der Entassoziation der Alkoholübermoleküle zu erklären und zwar ergibt sich, wie im einzelnen gezeigt werden konnte<sup>1</sup>), daß durch den teilweisen Zerfall hochzähliger Übermoleküle mit großer Symmetrie

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit. H. Harms, Würzburger Diss. 1937.

(im Bereich hoher Alkoholkonzentrationen) zunächst eine allmähliche Zunahme des Molvolumens stattfindet, die weiter in dem Konzentrationsbereich, in dem nach Ausweis der Orientierungspolarisation die Dreierkomplexe zerfallen, anwächst. Die größte Zunahme der Raumbeanspruchung (siehe den steilen Anstieg der  $\Delta V_M/c$ -Kurve im Konzentrationsbereich c < 0.05) ist auf den Zerfall der dipollosen Alkoholdoppelmoleküle (Quadrupolmoleküle) zurückzuführen, der, wie die Orientierungspolarisation zeigt, bei einer Konzentration von c = 0.05 beginnt. Das Ergebnis der Messungen der Mischungswärmen am gleichen Flüssigkeitsgemisch ist — wie schon erwähnt — in der gleichen Abbildung und in der Abb.  $4^{1}$ ) veranschaulicht. Es

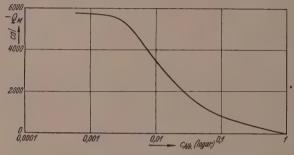


Abb. 4. Molare Mischungswärme  $(-Q_M)$  von Äthanol in Cyclohexan (20° C).

bestätigt das aus der Orientierungspolarisation und der Raumbeanspruchung gewonnene Bild über den molekularen konzentrationsabhängigen Verteilungszustand des Alkohols und ergibt die noch fehlenden energetischen Daten wie die Assoziationsfestigkeit der zweiund dreizähligen Übermoleküle<sup>2</sup>). Darüber hinaus konnte aus der konzentrationsabhängigen Mischungswärme gefolgert werden, daß bei bestimmten, aus den Kurven ablesbaren Konzentrationen (siehe Abb. 4) der Zerfall der zweizähligen Alkoholübermoleküle beendet sein muß: Die auf 1 Mol Alkohol bezogenen Mischungswärmen bleiben von dieser Konzentration ab konstant. Ist diese Folgerung richtig, so müssen alle konzentrationsabhängigen auf 1 Mol Alkohol be-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> In Abb. 4 wurden, wie in allen jetzt folgenden Abbildungen zur besseren Veranschaulichung des Verhaltens der Flüssigkeitsgemische in den hochverdünnten Konzentrationsbereichen die Molenbrüche (c) im logarithmischen Maßstab aufgetragen.
<sup>2)</sup> H. Frahm, Würzburger Diss. 1937 sowie K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. eit.

zogenen Eigenschaften von dieser Konzentration ab konstant werden. Insbesondere sollte das auch für die molare Raumbeanspruchung des Alkohols gelten. Die Prüfung dieser Frage war mit den bisherigen Dichtebestimmungen, die eine Genauigkeit von 2 Einheiten in der 5. Dezimale hatten, wegen des Anwachsens der Fehlergrenze bei der Differenz- und Quotientenbildung

$$V_{M_{12}}^{
m ber.} - V_{M_{12}}^{
m exp.}/c_1$$

mit zunehmender Verdünnung bei den erforderlichen kleinen Konzentrationen nicht mehr möglich. Jedoch lagen die Streuwerte meistens im Sinne eines weiteren Anwachsens des Molvolumens, wenn auch in einem Fall ein Umbiegen der  $\Delta V_M/c$ -Kurve angedeutet war<sup>1</sup>). Abb. 5 gibt nun in der  $\Delta V_M/c$ -Kurve die aus den auf 3 Einheiten in der

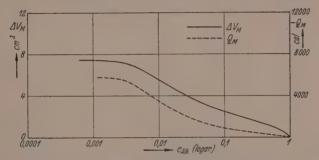


Abb. 5. Änderung der molaren Raumbeanspruchung ( $\Delta V_M$ ) und molare Mischungswärme ( $-Q_M$ ) von Äthanol in Cyclohexan (20° C).

7. Dezimale bestimmten Dichten gewonnenen Ergebnisse mit der im experimentellen Teil beschriebenen Apparatur²). Die auf 1 Mol Alkohol bezogenen Abweichungen  $\Delta V_M$  steigen mit zunehmender Verdünnung des Alkohols zunächst weiter stark an, zeigen dann aber ganz analog dem Verlauf der konzentrationsabhängigen Mischungswärmen ( $-Q_M/c$ -Kurve in Abb. 5) bei genau den gleichen Konzentrationen die beendete Entassoziation der zweizähligen Alkoholübermoleküle an. Das Molvolum des Alkohols bleibt von dieser Konzentration ab konstant. Die Raumbeanspruchung des völlig entassoziierten aus lauter Einermolekülen  $H_3C \cdot CH_2OH$  bestehenden Alkohols kann so bei einer

Siehe Diss. H. Harms, Würzburg 1937 (Flüssigkeitsgemisch Äthylalkohol-- Benzol).
 Das gesamte Zahlenmaterial wird in der in Arbeit befindlichen Halleschen Dissertation von R. Graffe mitgeteilt.

Temperatur von  $20^{\circ}$  C angegeben werden zu  $65^{\circ}8$  cm³/Mol Alkohol gegenüber einem Wert von  $58^{\circ}3$  cm³/Mol Alkohol für den unverdünnten Alkohol. Nach dem Tangentenverfahren zur Ermittlung von partiellen Größen¹) ergibt sich für das wahre partielle Molvolumen des völlig entassozierten Alkohols aus diesen Messungen ein Wert von  $65^{\circ}2$  cm³. Abb. 6 bringt die Ergebnisse aus den Dichtemessungen und aus Messungen der Mischungswärmen beim Übergang zu einem anderen Mischungspartner. Als Mischungspartner wurde das in der Ringebene leicht polarisierbare, mit den OH-Dipolen der Alkoholmoleküle in starke Wechselwirkung tretende Benzol gewählt. Wieder zeigt sich, daß beide Messungen, sowohl die der Raumbeanspruchung

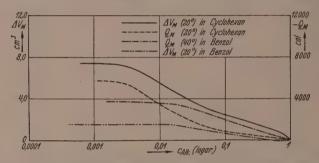


Abb. 6. Änderung der molaren Raumbeanspruchung ( $\varDelta V_M$ ) und molare Mischungswärmen ( $-\dot{Q_M}$ ) von Äthanol (20° C).

als auch die der Mischungswärmen, von den gleichen Konzentrationen ab die völlige Entassoziation der Alkoholübermoleküle anzeigen. Konstanz der molaren Raumbeanspruchung wie Konstanz der Mischungswärmen von einer bestimmten Konzentration ab sind charakteristisch. Die größere Wechselwirkung des Benzols mit dem entassoziierten Alkohol zeigt sich räumlich in der sehr viel geringeren auf 1 Mol Alkohol bezogenen Abweichung (1 5 cm³ gegenüber einem Wert von 7 5 cm³ in  $C_2H_5OH-C_6H_{12}$ -Mischungen), energetisch in der gegenüber der Mischung mit Cyclohexan kleiner gewordenen negativen Mischungswärme (—4000 cal/Mol Alkohol gegenüber einem Wert von —6000 cal/Mol Alkohol). Jedoch fällt der Einfluß

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Siehe z. B. H. ULICH, Kurzes Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Dresden 1938. S. 61 und Chemische Thermodynamik. Dresden 1930. S. 247 und 249.

der Solvatation bei der Dichtebestimmung mehr ins Gewicht als bei der Bestimmung der Mischungswärmen. Der Grund hierfür ist darin zu sehen, daß die Solvatationsenergien gegenüber den Assoziationsenergien (hier den Energien der OH-OH-Bindung) etwa dreibis siebenmal kleiner sind 1). Änderungen in den Solvatationsenergien treten deshalb gegenüber Änderungen der Assoziationsverhältnisse bei der Messung der Mischungswärmen nicht so deutlich in Erscheinung, während die Änderung der Raumbeanspruchung bei der Solvatation infolge der Vielzahl der an der Solvatation beteiligten Moleküle eine erhebliche sein kann. Parallel mit der größeren Polarisier-

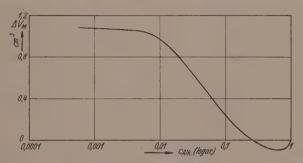


Abb. 7. Änderung der molaren Raumbeanspruchung  $(\varDelta V_M)$  von Methylalkohol in Tetrachlorkohlenstoff (20° C).

barkeit des Mischungspartners geht seine "entassoziierende" Kraft; so sehen wir (Abb. 6), daß nach Messungen der Mischungswärmen und der Raumbeanspruchung der Alkohol in Benzollösungen bereits bei einer Konzentration c=0.015 (gegenüber einer Konzentration von c=0.0015 in Cyclohexan) vollkommen entassoziiert ist.

Abb. 7 stellt die Raumbeanspruchung des Flüssigkeitsgemisches Methylalkohol—Tetrachlorkohlenstoff dar. Dieses Flüssigkeitsgemisch wurde gewählt, weil einerseits der freiliegende OH-Dipol des  $CH_3OH$ -Moleküls, andererseits die starken Partialdipole des Tetrachlorkohlenstoffes besondere Solvatationserscheinungen erwarten ließen. Wie aus der Abb. 7 ersichtlich ist (die Abb. 7 ist gegenüber den Abb. 5 und 6 zehnfach überhöht), sind die Solvatationserscheinungen so groß, daß über einen weiten Konzentrationsbereich (c > 0.25) bereits Volumen-

G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937. H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 257.

kontraktionen auftreten. Die Abweichungen für hochverdünnte Lösungen bezogen auf 1 Mol Alkohol betragen, obwohl auch in Tetrachlorkohlenstoff der Alkohol, wie Messungen der Orientierungspolarisation zeigen, völlig entassoziiert wird, nur noch 1 1 cm³, so daß die Raumersparnis, die durch Solvatation des Alkohols mit  $CCl_4$  bedingt ist, bereits mindestens 6 4 cm³ beträgt.

## Über den molekularen Zustand der Moleküle in hochverdünnten Flüssigkeitsgemischen.

Über den molekularen Verteilungszustand des in hoher Verdünnung vorliegenden gelösten Stoffes geben die Messungen der Dichten und der Mischungswärmen ein einheitliches Bild. Der gelöste Stoff, hier der Alkohol, liegt von den im vorigen Abschnitt angegebenen Konzentrationen, die vom Lösungsmittel abhängig sind, in Form von Einermolekülen vor, die allseitig von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind. Die Raumbeanspruchung des entassoziierten Alkohols, d. h. die oben angegebene molare Raumbeanspruchung des nur aus Einermolekülen bestehenden Alkohols beträgt 65'8 cm³ (bei 20° C), was, falls der Alkohol in dieser Form verflüssigt und unverdünnt vorläge, einer Dichte von 0'700 entspräche¹). Die Raumersparnis durch die Solvatation des Lösungsmittels um die Alkoholmoleküle bezogen auf 1 Mol des Alkohols beträgt für Benzol als Mischungspartner mindestens 6'0 cm³, im Fall des Tetrachlorkohlenstoffes als Mischungspartner mindestens 6'4 cm³.

Zur weiteren Beschreibung des Zustandes der gelösten Moleküle ist die Angabe der Wechselwirkungsenergie zwischen Gelöstem und Lösungsmittel, d. h. für den betrachteten Fall hochverdünnter Flüssigkeitsgemische, die Angabe der Solvatationsenergien der entassoziierten Einermoleküle erforderlich. Hierzu betrachten wir folgenden Kreisprozeß: Die Überführung zweier Flüssigkeiten in den Dampf bestimmter Zusammensetzung kann auf zweierlei Weise erfolgen. Das eine Mal, indem die erforderlichen Mengen der reinen Substanzen einzeln unter Aufwendung der Verdampfungsarbeit verdampft und dann gemischt?) werden, das andere Mal, indem dieselben Flüssigkeitsmengen unter Freiwerden einer Mischungswärme gemischt werden und dann die entstandene Mischung verdampft wird. Da Aus-

<sup>1)</sup> Die Dichte des assoziierten unverdünnten Alkohols beträgt bei 20° C: 0.789.

<sup>2)</sup> Bei der Mischung der Dämpfe tritt eine Wärmetönung praktisch nicht auf.

gangs- und Endzustand in beiden Fällen die gleichen sind, wird auf beiden Wegen dieselbe Arbeit geleistet. Bei der Verdampfung von  $n_1M_1$  Gramm der einen reinen Substanz bzw. von  $n_2M_2$  Gramm der anderen reinen Substanz ( $M_1$  und  $M_2$  Molekulargewichte der zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten 1 und 2,  $n_1$  und  $n_2$  Anzahl ihrer Mole) wird die Verdampfungswärme

$$n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2$$

benötigt, wenn  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  die molaren Verdampfungswärmen der reinen Flüssigkeiten 1 und 2 bedeuten. Andererseits wird bei der Mischung von  $n_1M_1$  Gramm der einen Komponente mit  $n_2M_2$  Gramm der anderen Komponente zu einem Flüssigkeitsgemisch der Konzentration  $c_1$  die Mischungswärme

$$(n_1 + n_2) Q_{AB}(c_1)$$

frei, wenn  $Q_{AB}(c_1)$  die bei der Herstellung der Konzentration  $c_1$  auftretende auf 1 Mol Mischung bezogene Mischungswärme bezeichnet. Bei der Verdampfung der Mischung wird auf kompliziertem Wege die Verdampfungsarbeit der in der Lösung befindlichen Komponenten, die wir, auf 1 Mol bezogen, mit  $\lambda_1'$  und  $\lambda_2'$  bezeichnen wollen, also  $n_1\lambda_1'+n_2\lambda_2'$  benötigt. Im allgemeinen werden die  $\lambda'$ -Werte verschieden sein von den  $\lambda$ -Werten, da bei einer Mischung mit einer Änderung des molekularen Verteilungszustandes und mit dem Auftreten einer Mischungswärme zu rechnen ist. Es gilt also folgende Beziehung:

$$n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2 = n_1 \lambda_1' + n_2 \lambda_2' + (n_1 + n_2) Q_{AB}(c_1).$$

Falls  $\lambda_2' = \lambda_2$  gesetzt wird — eine Forderung, die für dipollose Lösungsmittel mit nur geringer Polarisierbarkeit weitgehend zutreffend sein dürfte<sup>1</sup>) — erhalten wir

$$\lambda_{1} = \frac{n_{1} \lambda_{1}' + (n_{1} + n_{2}) Q_{AB}(c_{1})}{n_{1}} \\
\lambda_{1}' = \lambda_{1} - \frac{Q_{AB}(c_{1})}{c_{1}}.$$
(3)

Die Gleichung (3) geht für die hier zu behandelnden hochverdünnten Mischungen (die durch den Index 0 gekennzeichnet sein mögen) unter der Voraussetzung, daß  $\lambda_2' = \lambda_2$  ist, über in Gleichung (4)

$$\begin{pmatrix}
a_{1} = \lambda_{1} - \frac{a_{AB}}{c_{1}} \\
a_{1} = \lambda_{1} - a_{0}Q_{M},
\end{pmatrix}$$
(4)

<sup>1)</sup> Weiter unten wird der hierdurch verursache Fehler quantitativ erfaßt.

d. h. die Verdampfungswärme der Einermoleküle  $({}_0\lambda'_1)$  ist gleich der Verdampfungswärme der reinen Substanz  $(\lambda_1)$  vermindert um den Betrag der auf ein Mol der Komponente 1 bezogenen Mischungswärme für große Verdünnung  $({}_0Q_M)$ . Nun sollte aber die Verdampfungswärme der Einermoleküle nach den gemachten Voraussetzungen, da der gegenseitige Abstand der Einermoleküle in hochverdünnten Lösungen so groß ist, daß eine Beeinflussung der Einermoleküle untereinander nicht mehr in Frage kommt, falls der Einfluß des Lösungsmittels vernachlässigt werden kann, gleich Null sein. Also:

$$_{0}\lambda_{1}^{\prime}=\lambda_{1}-_{0}Q_{M}\equiv0.$$

Die Abweichungen von dieser Forderung geben uns, wenn wir von Wechselwirkungen der Moleküle im Dampfgemisch absehen, ein quantitatives Maß über die zwischenmolekularen Kraftwirkungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel. Wird  $_0\lambda'_1$  nicht Null, so erfassen wir in dem endlichen Ausdruck von  $_0\lambda'_1$  quantitativ die molare Solvatationsenergie der Einermoleküle des gelösten Stoffes; mit anderen Worten,  $_0\lambda'_1$  gibt uns die Arbeit an, die frei wird, wenn wir 1 Mol isolierter Einermoleküle vom Dampfzustand in das betreffende Lösungsmittel bringen.

Zur Berechnung dieser Solvatationsenergien benötigen wir demnach Angaben über die Verdampfungswärmen der reinen Komponenten und Angaben über die Mischungswärmen in Abhängigkeit von der Konzentration. Genaueste Messungen der Verdampfungswärmen und Mischungswärmen von den bisher untersuchten Flüssigkeitsgemischen wurden in unserem Institut durchgeführt. Aus der Temperaturabhängigkeit der von E. Steurer gemessenen Dampfdrucke lassen sich die Verdampfungswärmen mit einer Genauigkeit von etwa 3 bis 50/00 berechnen. Wie eine graphische Auftragung der Dampfdrucke zeigt, ergibt sich dabei, daß die Verdampfungswärmen im Temperaturbereich von 20° bis 50°C nicht innerhalb der Fehlergrenzen gleichbleiben, sondern einen deutlichen Gang mit der Temperatur zeigen. in dem Sinne, daß die Verdampfungswärmen mit zunehmender Temperatur abnehmen. Tabelle 1 gibt eine Gegenüberstellung der von uns aus  $\Delta p/\Delta T$  errechneten bisher noch nicht veröffentlichten Verdampfungswärmen mit den calorimetrisch bestimmten Verdampfungswärmen anderer Autoren.

Wie die Tabelle 1 zeigt, sind die so berechneten Verdampfungswärmen innerhalb der Fehlergrenzen in hinreichender Übereinstim-

Tabelle 1.

Substanz	Aus der Temperature druckes berechnete	Colonimotnicah ha	
	Neue Messungen   Ältere Messungen in kcal/Mol   in kcal/Mol		
Methanol	25°: 9°00 30°: 8°94 35°: 8°79	20°: 9·1 ¹0)	20°: 9'078¹), (9'193)²) 25°: 8'946³), 8'94⁴) 30°: 8'890³) 35°: 8'830³)
Äthanol	30°: 10·08	20°: 10°3 ¹0') 20°: 10°12 °) 40°: 10°04 °)	20°: (10°329) ²) 25°: 10°12 ¹) 30°: 10°055 ³) 35°: 9°983 ³)
n-Propanol	20°: 11 <sup>.</sup> 5	20°: 11.56¹); 11.5¹º) 60°: 10.85°)	20°: (10°82) ²) 25°: 11°05 ⁴)
i-Propanol	30°: 10.61	20°: 10°9 10)	20°: (10°56) ²)
n-Butanol	<b>2</b> 0°	20°: 13·0 · 0)	20°: (11.075) ²) 25°: 11.80 4)
i-Butanol	<b>20</b> °	20°: 12.0 10)	20°: (10·905) ²)
Aceton	30°: 7.56	30°: 7.65 10)	27.5°: 7.713 5) 34.76°: 7.587 5)
Benzol	25°: 8·10 30°: 8·02 35°: 7·93	40°: 7°883°)	20°: 8'078'), (7'66)') 25°: 8'058'), 8'198') 30°: 7'997'), 7'985') 35°: 7'936')
n-Hexan	30°: 7.54	0°: 7.708 °) 20°: 7.55 11) 60°: 6.916 °)	0°: 7.68 °) 60°: 6.96 °)
Cyclohexan	30°: 7.86	-	0°: 8'09'3) 29'2°: 7'813'5) 68°70°: 7'34'8)

<sup>1)</sup> H. Gawlick, Diss. Braunschweig 1934. 2) E. Bartoszewicz, Rocz. Chem. 11 (1931) 90. Die Messungen von Bartoszewicz stimmen mit den eigenen Messungen und den Messungen anderer Autoren so wenig gut überein, daß sie wohl als verhältnismäßig ungenau anzusehen sein dürften. 3) E. F. Fiock, D. C. Ginnings und W. B. Holton, Bur. Stand. J. Res. 6 (1931) 881. 4) F. D. Rossini, Bur. Stand. J. Res. 13 (1934) 192. 5) N. de Kolossowsky und A. Alimow, Bull. Soc. chim. France (5) 1 (1934) 877; 2 (1935) 686. 6) Marshall, Philos. Mag. (5) 43 (1897) 29. 7) Jahn, Z. physik. Chem. 11 (1893) 787. 9) Joung Dublin Proc. (N. S.) 12 (1910) 374. 8) J. W. Schultz, Ind. Engng. Chem. 21 (1929) 559. 10) K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1. 11) K. Wehage, Diss. Kiel 1935.

mung mit den calorimetrisch bestimmten Verdampfungswärmen von Fiock, Ginnings und Holten (Bureau of Standards). Auch der Vergleich unserer Zahlenwerte mit den Zahlenwerten früherer im

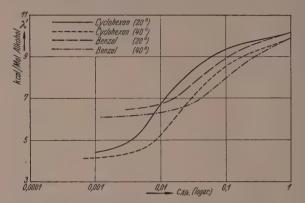


Abb. 8. Molare Verdampfungsarbeiten ( $\lambda'$ ) von Äthanol aus Äthanol – Cyclohexan-bzw. Äthanol – Benzol-Gemischen.

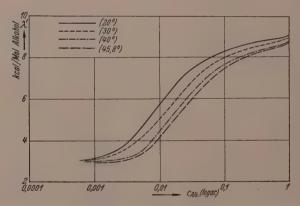


Abb. 9. Molare Verdampfungsarbeiten ( $\lambda'$ ) von Methanol aus Methanol—Cyclohexan-Gemischen bei verschiedenen Temperaturen.

Institut ausgeführter Messungen<sup>1</sup>) und mit den aus Dampfdruckmessungen gewonnenen Werten anderer Autoren liegt meist innerhalb der Fehlergrenze, so daß wir zur Mitteilung genauester Solvatations-

<sup>1)</sup> K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1.

energien die Ergebnisse der an unserem Institut ausgeführten Messungen als Grundlage benutzen.

Die Anwendung der Gleichung (4) unter Benutzung der von H. Frahm bestimmten Mischungswärmen gibt uns den in den Abb. 8 und 9 aufgezeichneten Verlauf der konzentrationsabhängigen Verdampfungswärmen der Alkohole<sup>1</sup>). Aus ihren konzentrationsunabhängigen Werten im Bereich hochverdünnter Mischungen lassen sich unmittelbar die Solvatationsenergien mit einer Fehlergrenze von 2 bis 4% angeben. Tabelle 2 faßt die so ermittelten Werte der Solvatationsenergien verschiedener Flüssigkeitsgemische zusammen. Welcher Bruchteil davon allein auf die Wechselwirkung der OH-Gruppen mit dem Lösungsmittel entfällt, ist früher bereits gezeigt worden<sup>2</sup>).

Tabelle 2. Solvatationsenergien in kcal/Mol Alkohol.

	Cyclohexan	Hexan	$CS_2$	CCl <sub>4</sub>	$C_{\mathfrak{g}}H_{\mathfrak{g}}$
Methanol	2.8 ± 0.2 4.3 ± 0.1	$3.3 \pm 0.2$ $4.5 \pm 0.1$	$3.7 \pm 0.2$ $4.8 \pm 0.1$	5·7 ± 0·1	$5.5 \pm 0.2$ $6.4 \pm 0.05$

#### Schlußbemerkung.

Wir haben des öfteren darauf hingewiesen, daß die makroskopischen Eigenschaften der Flüssigkeiten mit dem Bau der die Flüssigkeiten zusammensetzenden Moleküle und den von ihnen ausgehenden zwischenmolekularen Kräften in Verbindung zu bringen sind<sup>3</sup>). Die vorliegende Arbeit gibt zum ersten Male die Möglichkeit, die Wechselwirkungsenergien bei der Solvatation exakt zu berechnen und die wahre Raumbeanspruchung der gelösten Moleküle zu bestimmen. Diese Wechselwirkungsenergien sind in Flüssigkeitsgemischen immer vorhanden; sie sind z. B. auch der Grund dafür, daß Stoffe mit kleiner Dampftension, die also im Dampf bei Zimmertemperatur nur eine ganz geringe Konzentration zu erreichen vermögen, in geeigneten Lösungsmitteln wesentlich höhere "Lösungstensionen"<sup>4</sup>) zeigen. "So beträgt z. B. die Sättigungskonzentration des Benzophenondampfes

<sup>1)</sup> Die Diskussion des Verlaufes der konzentrationsabhängigen Verdampfungswärmen im Bereich konzentrierter Lösungen, siehe in einer demnächst erscheinenden Abhandlung von H. Harms und K. L. Wolf in dieser Zeitschrift.
2) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit. (speziell S. 258).
3) K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit. H. Harms, H. Rössler und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 321. H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 257.
4) W. Nernst, Theoretische Chemie. Stuttgart 1926. S. 561.

bei Zimmertemperatur etwa 10<sup>-6</sup> Mol/l, während in Hexan oder Benzol sich leicht eine einmolare Lösung, d. h. eine 10<sup>6</sup> mal höhere Konzentration herstellen läßt¹)." Wenn also dort, wo Stoffe nicht unzersetzt verdampfbar sind, in Lösungen gegangen wird, z. B. bei Molekulargewichtsbestimmungen, so sind diese Wechselwirkungen der treibende Grund für die auftretenden dichten Verteilungen in einem "gasähnlichen" Zustand. Wechselwirkungsenergien und Raumbeanspruchung zusammen können jetzt für Betrachtungen über "Lösungstensionen" und über Dampfdrucke von Flüssigkeitsgemischen und dergleichen hinreichend genau bestimmt werden. Es wird Aufgabe einer folgenden Abhandlung sein, auf die mit dem Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen zusammenhängenden Fragen einzugehen.

<sup>1)</sup> H. G. TRIESCHMANN, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 209.

# Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht. (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. VIII<sup>1</sup>).)

Von

#### G. V. Schulz und B. Jirgensons.

(Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 1. 3. 40.)

I. Fällt man durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittel) einen makromolekularen Stoff aus seiner Lösung aus, so geschieht dies meist in der Form, daß sich eine neue flüssige Phase abscheidet, die den makromolekularen Stoff gelöst (bzw. gequollen) enthält. Das Lösungsgleichgewicht ist daher ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen. Die sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht kommt dadurch zustande, daß die Übergangsenergie eines Moleküls des gelösten Stoffes aus der "Bodenkörper"phase in die Lösungsphase stark vom Molekulargewicht abhängt.

II. In einer früheren Arbeit wurde für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht und der Menge eines Fällungsmittels, das sich in der Lösung befindet, eine Näherungsgleichung (6) aufgestellt. Diese wird an vier Systemen (Nitrocellulosen – Aceton – Wasser, Stärketriacetate – Chloroform – Äthyläther; Polystyrole – Benzol – Methanol und Polymethacrylsäureester – Benzol – Cyclohexan) nachgeprüft und bestätigt. Auf Grund dieser Beziehung lassen sich Molekulargewichte durch Messung der Löslichkeit bzw. Fällbarkeit bestimmen.

III. Bei der Aufstellung einer genaueren "Löslichkeitsgleichung" sind noch folgende Vorgänge zu berücksichtigen: 1. Die Übergangsenergie wird dadurch vermindert, daß lange fadenförmige und verzweigte Moleküle in der Lösung ihre Restvalenzen innermolekular absättigen können. 2. Die gelösten Moleküle sind zum Teil assoziiert. 3. Das Fällungsmittel verteilt sich zwischen den beiden Phasen, wodurch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit stark beeinflußt wird.

IV. Die hier untersuchten Lösungen sind ternäre Systeme mit den Komponenten: Lösungsmittel (A), Fällungsmittel (B) und makromolekularer Stoff (C), für die eine Mischungslücke existiert. Die Größe der Mischungslücke hängt, wie gezeigt wird, vom Molekulargewicht der Komponente C ab.

1) Von früheren Arbeiten dieser Reihe seien erwähnt: (II) Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 317; (III) ebendort 179 (1937) 312; (VI) ebendort 184 (1939) 1; (VII) Z. Elektrochem. 45 (1939) 652. Sie werden im folgenden als "Löslichkeit" II bis VII zitiert. — Gleichzeitig 245. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 244. Mitteilung: H. Staudinger und A. W. Solm, Cellulosechem. 1940, im Druck.

#### Zusammenstellung der wichtigsten Größen:

- A, B Konstanten in Gleichungen (3) und (18); Beziehung zwischen  $\varepsilon$  und  $\gamma$ .
- a, b Konstanten in Gleichung (7); Beziehung zwischen c und γ.
- a, β Konstanten in Gleichung (10); Beziehung zwischen P und γ.
- $\alpha'$ ,  $\beta'$  Dasselbe wie  $\alpha$  und  $\beta$  für die Anfangskonzentration  $c_0$ .
- c Konzentration des makromolekularen Stoffes in g/l (Löslichkeit).
- co Anfangskonzentration.
- $c_B$  Konzentration im Bodenkörper.
- Y Konzentration des Fällungsmittels (als Volumanteil gerechnet).
- ν\* Fällbarkeit.
- E Übergangsenergie eines Mols vom Bodenkörper in die Lösung.
- $\varepsilon$  Dasselbe, gerechnet in Grundmolen.
- P Polymerisationsgrad.

# I. Das Löslichkeitsgleichgewicht als ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen.

Wird ein makromolekularer Stoff aus einer Lösung durch Zusatz eines Nichtlösungsmittels (Fällungsmittel) ausgefällt, so treten hierbei zwei Erscheinungen auf, die bei niedermolekularen Stoffen in dieser Form nicht oder nur selten beobachtet werden: Die Ausfällung geschieht in der Regel nicht derart, daß sich ein fester Bodenkörper abscheidet, sondern die Lösung trennt sich in zwei flüssige Phasen, in deren einer sich das Fällungsmittel, in deren anderer sich der makromolekulare Stoff anreichert<sup>1</sup>)<sup>2</sup>). Zweitens, die Löslichkeit und Fällbarkeit hängt in einer polymerhomologen Reihe stark vom Molekulargewicht ab3). Letzteres äußert sich z. B. darin, daß sich um so weniger Lösungsmittel für einen Stoff finden lassen, je höher sein Molekulargewicht ist. Andererseits ist die Menge eines Fällungsmittels, die man der Lösung eines makromolekularen Stoffes zusetzen muß, um ihn auszufällen, um so kleiner, je größer das Molekulargewicht des gelösten Stoffes ist (solange man in derselben polymerhomologen Reihe bleibt).

Um die genauen Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die für die Abhängigkeit der Löslichkeit und Fällbarkeit makromolekularer Stoffe vom Molekulargewicht gelten, lag daher der Gedanke nahe,

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, Löslichkeit III; vgl. auch Abschnitt IV der vorliegenden Arbeit. H. Erbring und K. Sakurada. Kolloid-Z. 73 (1934) 191. 2) Von dieser Regel gibt es nur wenige Ausnahmen. Eine solche ist z. B. das Polyäthylenoxyd. Vgl. hierüber E. H. Lovell und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1916; G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. 155 (1940) 103. 3) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 3019; 62 (1929) 2912; H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171 (1934) 129.

(1)

die Löslichkeit als ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen aufzufassen. Da die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten ein theoretisch leichter zu bearbeitendes Problem ist, als es meist Fragen der Löslichkeit sind, war zu erwarten, daß man auf diesem Wege zu wesentlichen Aufschlüssen über das Löslichkeitsverhalten der makromolekularen Stoffe kommen würde.

In einer früheren Arbeit konnte der eine von uns<sup>1</sup>) auf dieser Basis eine Näherungsgleichung für den Zusammenhang von Löslichkeit, Fällbarkeit und Polymerisationsgrad (Molekulargewicht) aufstellen, die im folgenden noch einmal kurz entwickelt sei.

Für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, in denen er molekular gelöst ist, gilt die Boltzmannsche Gleichung

 $\frac{c_1}{c_2} = e^{E/RT}$ 

worin  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen in den beiden Phasen und Edie Veränderung der potentiellen Energie eines Mols beim Übergang von Phase 1 nach 2 ist. Nach Brönsted<sup>2</sup>) ist E dem Molekulargewicht proportional. Bezeichnet ε diese Energieänderung pro Struktureinheit (Grundmolekül) des Stoffes und P dessen Polymerisationsgrad, so ist also  $E = P \varepsilon$ 

und wir können schreiben

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{P\epsilon/RT}. (2)$$

Das Verteilungsgleichgewicht wird also um so einseitiger, je höher der Polymerisationsgrad des Stoffes ist.

Setzen wir der einen Phase ein Fällungsmittel zu, so verändern wir dadurch die Übergangsenergie  $\varepsilon$ . Man kann in erster Näherung  $\varepsilon$ dem Gehalt der betreffenden Phase an Fällungsmittel y proportional setzen, so daß an Stelle von (1) der Ausdruck

$$E = P(A + B\gamma) \tag{3}$$

tritt, mit A und B als Konstanten. Man erhält dann an Stelle von Gleichung (2)  $\frac{c_1}{c_2} = e^{P(A+B\gamma)/RT}.$ (4)

Die Gültigkeit dieser Beziehung konnte an Polyäthylenoxyden, die

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, Löslichkeit III. 2) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. (A), Bodenstein-Festband (1931) 279.

zwischen Wasser und einer Mischung von Chloroform und Benzol verteilt wurden, bestätigt werden<sup>1</sup>).

Bezeichnen wir beim Lösungsgleichgewicht die Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösung (Löslichkeit) mit c, seine Konzentration im Bodenkörper mit  $c_B$ , so können wir in Analogie zu (4)

$$\ln c = \ln c_B + \frac{P(A + B\gamma)}{RT} \tag{5}$$

schreiben, womit eine (im einzelnen noch zu prüfende) Beziehung zwischen Löslichkeit, Konzentration des Fällungsmittels und Polymerisationsgrad aufgestellt ist. Hierin ist  $c_B$  eine Größe, die nicht immer leicht zugänglich ist und daher die Anwendbarkeit von Gleichung (5) erschwert. Da nun eventuelle Veränderungen von  $c_B$  durch den Logarithmus stark reduziert werden, wurde für den praktischen Gebrauch  $c_B = K$ , einer Konstanten gesetzt und man erhielt die Näherungsgleichung

 $\ln c = \ln K + \frac{P(A + B\gamma)}{R \, \delta},\tag{6}$ 

in der  $\vartheta$  eine vorläufig noch unbestimmt gelassene Temperaturfunktion ist.

Aus Gleichung (6) lassen sich zwei Beziehungen ableiten, die experimentell leicht nachgeprüft werden können. Für einen bestimmten Stoff (also bei Konstanthaltung des Polymerisationsgrades) hängt die Löslichkeit von der Konzentration des Fällungsmittels nach der Gleichung

$$\ln c = a - b\gamma \tag{7}$$

ab, wobei 
$$a = \ln K - \frac{PA}{R^{\frac{1}{2}}}$$
 (8)

$$b = -\frac{PB}{R\theta}, \tag{9}$$

konstante Temperatur vorausgesetzt, Konstanten sind. B ist eine negative Zahl und daher b positiv. Diese Beziehung gilt, wie gezeigt wurde, für Polystyrole in einer Reihe von Lösungs- und Fällungsmitteln und ferner für die Aussalzung von Proteinen aus wässerigen Lösungen, also wie man sieht für sehr verschiedenartige Systeme.

Bei makromolekularen Stoffen, die hinsichtlich ihres Molekulargewichtes nicht einheitlich sind, kann man Gleichung (7) nicht in der Weise nachprüfen, daß man mißt, wieviel des Stoffes sich in einem Lösungsmittel-Fällungsgemisch der Konzentration  $\gamma$  löst, da

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, Löslichkeit III, sowie neuere Messungen von E. Nordt (unveröffentlicht).

hierbei eine teilweise Trennung der verschiedenen Polymerisationsgrade stattfindet. In solchen Fällen geht man zweckmäßiger umgekehrt vor, indem man mißt, wieviel Fällungsmittel man einer Lösung des Stoffes zusetzen muß, um gerade beginnende Ausfällung (erkennbar an der auftretenden Trübung) zu erzielen. Die in diesem Moment vorliegende Konzentration des Gelösten c steht mit dem gleichzeitig vorhandenen Gehalt an Fällungsmittel  $\gamma^*$  in der Beziehung

$$\gamma^* = \frac{a - \ln c}{b} \tag{7a}$$

mit der gleichen Bedeutung der Konstanten wie in Gleichung (7). Die durch  $\gamma^*$  gemessene Größe bezeichnen wir als Fällbarkeit.

Wichtiger als die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration ist deren Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad. Messen wir die Fällbarkeit einer Reihe polymerer Stoffe bei gleicher Temperatur und Konzentration, so muß sich wegen (6) die Beziehung

$$\gamma^* = \alpha + \beta/P \tag{10}$$

ergeben, in der 
$$\alpha = -A/B$$
 (11)

and 
$$\beta = -\frac{R \vartheta (\ln c/k)}{B}$$
 (12)

Konstanten sind. Die Gültigkeit der Gleichung (10) wurde an einer Reihe von Polystyrolen nachgewiesen<sup>1</sup>), an welcher Staudinger und Heuer<sup>2</sup>) früher in vier Lösungsmittel-Fällungsmittelgemischen die Fällbarkeit bestimmt hatten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einmal, die Gültigkeit der zunächst nur als Näherungsbeziehungen aufgestellten Gleichungen (7), (7a) und (10) an einem größeren Material nachzuprüfen (Abschnitt II). Zur Untersuchung gelangten Nitrocellulosen, Stärketriacetate, Polystyrole und Polymethacrylsäureester, deren Molekulargewichte — meist im Rahmen anderer Untersuchungen — sehr sorgfältig auf osmotischem Wege bestimmt waren. Die Polymerisationsgrade der verschiedenen Stoffe variieren im Ganzen zwischen den Werten 25 und 3000. Außerdem sind die untersuchten Substanzen hinsichtlich ihrer Strukturformeln sehr stark voneinander verschieden, so daß das Material geeignet ist, die angeschnittenen Fragen in einem sehr großen Bereich zu klären. Es sei vorweggenommen, daß die Gleichungen (7) und (10) innerhalb der Fehlergrenzen, die hauptsächlich durch die

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, Löslichkeit III. 2) H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. (A) 171 (1934) 129.

Polymolekularität der Stoffe gegeben sind, sehr gut mit den Versuchen übereinstimmen. Auf Grund dessen kann man Gleichung (10) zu einer neuen Molekulargewichtsbestimmungsmethode auswerten.

Strukturformeln der untersuchten Polymeren.

1. Nitrocellulose (unverzweigte Moleküle)

$$CH_2 \cdot ONO_2 \qquad ONO_2 \quad ONO_2$$

$$CH - O \qquad CH - CH$$

$$CH - CH \qquad CH - O - CH$$

$$CH - O - CH \qquad CH - O - CH$$

$$CH - O - CH \qquad CH - O - CH$$

$$CH - O - CH \qquad CH - O - CH$$

2. Stärketriacetate (verzweigte Moleküle)¹)

$$CH_3 \cdot CO \cdot O$$
  $O \cdot CO \cdot CH_3$   $CH_3 \cdot CO \cdot O$   $O \cdot CO \cdot CH_3$   $CH - CH$   $CH - CH$   $CH - O$   $CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ 

3. Polystyrole (verzweigte Moleküle)<sup>2</sup>)

$$\begin{array}{c|c} & & \\ \hline \\ \cdots - CH - CH_2 - CH - CH_2 - CH - CH_2 - \cdots \end{array}$$

4. Poly-Methacrylsäure-Methylester (unverzweigte oder nur schwach verzweigte Moleküle)<sup>3</sup>)

$$COOCH_3 \quad COOCH_3 \quad COOCH_3$$

$$\cdots = \stackrel{\cdot}{C} - CH_2 - \stackrel{\cdot}{C} - CH_2 - \stackrel{\cdot}{C} - CH_2 - \cdots$$

$$\stackrel{\cdot}{C} H_2 \quad CH_3 \quad CH_3$$

Darüber hinaus wird versucht, an Hand des hier vorgelegten Versuchsmaterials Gleichung (5) genauer nachzprüfen und durch An-

H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. 527 (1937) 195.
 H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2320.
 G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 227.
 G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, erscheint demnächst im J. prakt. Chem.

bringung der notwendigen Modifikationen zu einer allgemeingültigen Löslichkeitsgleichung zu gelangen (Abschnitt III). Der Wert einer solchen würde darin liegen, daß man die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Bodenkörper und Lösung besser als bisher beherrschen könnte und ferner aus den speziellen Werten für die in ihr vorkommenden Konstanten Genaueres über den Lösungszustand in den beiden Phasen erfahren würde. Wie die Versuche zeigen, sind folgende Veränderungen an Gleichung (5) anzubringen:

- 1. An Stelle von P ist  $P^m$  zu setzen, wobei m etwa zwischen 0'6 und 1 liegt. Bei der Nitrocellulose, deren Moleküle unverzweigt und in Lösung wahrscheinlich ziemlich langgestreckt sind, ist m=1. Bei Stoffen mit verzweigten Molekülen oder solchen, die eine gewisse Biegsamkeit besitzen, ist m<1, was wahrscheinlich darauf beruht, daß die Moleküle ihre Restvalenzen zum Teil innermolekular absättigen können, so daß die Übergangsenergie von einer Phase zur anderen nicht proportional dem Molekulargewicht zunimmt.
- 2. In Gleichung (5) ist  $c_B$  mit einem Aktivitätsfaktor zu multiplizieren. Man kann dieses damit in Zusammenhang bringen, daß die Moleküle in der Lösungsphase in der Nähe des Fällungspunktes assoziiert sind. Der Assoziationsgrad, der in diesem Falle anzunehmen ist, stimmt gut mit dem durch andere Messungen 1) ermittelten überein.
- 3. Es ist zu berücksichtigen, daß das Fällungsmittel sich in beiden Phasen befindet, also auch für dieses sich ein Verteilungsgleichgewicht einstellt. Wie früher gezeigt wurde, ist zwar auch in einem solchen Fall eine Beziehung der Form (3) gültig, jedoch ist die Temperaturabhängigkeit anders als in Gleichung (5)<sup>2</sup>).

Im letzten Abschnitt (IV) werden die hier behandelten Gleichgewichte unter dem Gesichtspunkt ternärer Systeme mit einer Mischungslücke untersucht. Es wird gezeigt, daß Brönsted³) in einer Arbeit über derartige Systeme eine etwas zu stark idealisierte Betrachtungsweise anwendet. Die makromolekularen Lösungen, die hier untersucht werden, liegen zwischen dem Brönstedschen Idealfall, der dadurch charakterisiert ist, daß eine Komponente ein unendlich hohes Molekulargewicht hat, und dem Normalfall, bei dem alle Komponenten ein niederes Molekulargewicht haben.

G. V. Schulz, Unveröffentlichte Versuche über die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes. Erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.
 G. V. Schulz, Löslichkeit III.
 J. N. Brönsted, C. R. Trav. Lab. Carlsberg 22, Sörensen-Festband (1938) 99.

# II. Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration und vom Polymerisationsgrad (Prüfung der Näherungsgleichungen (7a) und (10)).

Die Fällbarkeit wird gemessen durch die Menge eines Fällungsmittels, das man einer Lösung zusetzen muß, um gerade beginnende Ausscheidung des gelösten Stoffes zu erzielen. Die beginnende Ausscheidung äußert sich in einer Trübung der Lösung, die sehr scharf bei einem bestimmten Fällungsmittelgehalt v\* auftritt und sehr genau reproduzierbar ist (vgl. den experimentellen Teil). Läßt man die getrübten Lösungen mehrere Stunden bis etwa 1 Tag im Thermostaten stehen, so setzt sich der ausgeschiedene Stoff ab und die Lösung ist wieder klar. Die Menge, die sich abscheidet, ist so gering, daß man sie bei der Konzentrationsberechnung vernachlässigen kann. Man kann dann sagen, daß am Trübungspunkt eine Lösung vom Fällungsmittelgehalt v\* und der Konzentration c des gelösten Stoffes im Gleichgewicht ist (wobei selbstverständlich die Verdünnung durch das zugesetzte Fällungsmittel zu berücksichtigen ist): c ist also die Löslichkeit des Stoffes in einem Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisch der Konzentration γ\*. Hierbei ist γ\* der Volumanteil des Fällungsmittels im Gemisch. Müssen wir also z. B. zu 10 cm³ der Lösung bis zum Trübungspunkt 5 cm³ Fällungsmittel zusetzen, so ist  $v^* = 0.333$ .

In den Tabellen 1 bis 4 sind die Fällungsversuche an vier polymerhomologen Reihen zusammengestellt. Um zunächst die für die Konzentrationsabhängigkeit aufgestellte Beziehung

$$\gamma^* = \frac{a - \ln c}{b} \tag{7 a}$$

zu prüfen, ist in den Abb. 1a bis 1d die Fällbarkeit  $\gamma^*$  in Abhängigkeit von  $\log c$  graphisch aufgetragen. Es ergeben sich hierbei, wie auf Grund von (7a) zu erwarten ist, Geraden. Deren Neigung nimmt mit wachsendem Polymerisationsgrad ab, was mit den oben entwickelten Vorstellungen qualitativ in Einklang steht, da die Neigung der Geraden nach Gleichung (9) umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad ist. Gleichung (7a) scheint von besonderer großer Allgemeingültigkeit zu sein, da sie, wie in der früheren Arbeit ausgeführt wurde, auch für Proteinlösungen zutrifft, wenn man bei diesen mit  $\gamma$  die Konzentration eines "aussalzenden" Elektrolyten bezeichnet. Ferner fanden sie Lovel und Hibbert) an Polyäthylenoxyden be-

<sup>1)</sup> E. H. LOVELL und H. HIBBERT, J. Amer. chem. Soc. 61 (1939) 1916.

Tabelle 1. Fällungsversuche an Nitrocellulosen (Aceton-Wasser).

	Ъ	ne Abn	angig	Ken	u	er L	USILC	нкег	e vom mo	ekulargewicht.	T10
	Ab- weichung	- 3	1 +	+ 7.5	+1.5	$+1 \\ -6.5$			Ab- weichung	+ + + +	
	P durch Fällung nach (14).	181 204	247	805	1010	1140			P ber. (nach 14)	23 40 88 122 149 183 (1700)	
	**	0.199 <sub>5</sub> 0.187	$0.169$ $0.155_{5}$	0.110	$0.104_{8}$	$0.102_4$ $0.099_5$	$c_0 = 10$	Tther).	*	0.710 0.645 0.578 0.559 0.549 0.547	= 40
	v	5.02	6.12	7.56	7.37	7.44	= 00	orm -	ಀ	11.6 14.2 <sub>6</sub> 16.9 18.2 17.7 18.1 20.0	°°
	***	0.212	0.176 <sub>s</sub>	0.114	0.1075	0.1042	5.0	Fällungsversuche an Stärketriacetaten (Chloroform-Äther).	**	0.554 0.554 0.564 0.554 0.554	$c_0=20$
							- 0	tater	o	5.25 7.00 8.35 8.70 8.65 8.92 9.72	<u> </u>
	<u> </u>	2.52	2.6	3.58	3.67	3.69		triace	*	0.760 0.664 0.594 0.577 0.570 0.562 0.538	= 10
	*	0.206	0.163	0.1132	1	0.105	3.3	Stärke	v	2.41 3.36 4.07 4.23 4.38 4.63	= 00
	0	1.50	1.87	2.34	ŀ	2.45	- 0°	che an	**	0.674 0.601 0.582 0.579 0.568 0.568	9
200	**	0.232	-177	0.1175	-	0.110		versu	0	2.0 2.0 2.09 2.11 2.11 2.17 2.31	ು 
* *							$c_0 = 1.0$	llungs	**	0.815 0.695 0.626 0.599 <sub>s</sub> 0.589 0.559	23
NOTE OF	0	0.385	0.530	0.695		0.720	2	2.	0	0.735 ¹) 0.613 0.74 0.815 0.822 0.854	c <sub>0</sub> =
3	1/P . 103	5.41	3.78	1.33	1.01	0.855	Ausgangskonzentration:	Tabelle	1/P . 10²	4.00 2.74 1.20 0.87 0.641 0.481	tration:
	Ъ	185	265	750	995	1130	ngskonze		А	25 36.5 83.5 115 208 53.9	Anfangskonzentration:
	M (osmotisch)	47700	72000	205 000	270 000	307000	Ausgar		M	7200 10500 24000 33000 45000 60000 155000	Anfangsko

1) Co ==

Tabelle 3. Fällungsversuche an Polystyrolen (Benzol-Methanol).

-
**
0.313
0.569
1.48 0.259 3.74
0.251
0.244s
$c_0 = 2$ $c_0 = 5$

Tabelle 4. Fällungsversuche an Polymethaerylsäureestern (Benzol-Cyclohexan).

Ab- weichung	- 2	+ 4		- 20	0		- 16		- 27	
P durch Fällung nach (14)	132	255	490	009	835	1240	1160	4200	3200	
**		Į	0.386	-	ı	0.359	1	0.356	-	- 30
0		1	18.4		1	19.5	1	19.3	1	_ co _
**	0.525	0.448	0.411	0.401	0.391	0.383	0.384	0.368	0.373	$c_0 = 10$
0	4.45	5.51	5.95	2.66	80.9	6.18	6.15	6.34	6.35	, 0°
**	0.529	0.460	1	0.410	0.401	1	0.330	0.380	0.375	$c_v=5.0$
v	2.36	2.70	1	2.95	3.00	1	3.06	3.10	3.15	Cv =
*	1	i	0.431	1	I	0.399	1	0.376	-	= 3.3
0	1		1.88	[	***************************************	1.97	no no na	2.05	i	_ C <sub>0</sub> _
*	-	1	0.460	ļ	1	0.416	1	0.330	1	- 1.1
v	1	1	09.0	1		0.64		19.0	1	- 0°
1/P <sup>v</sup> / <sub>3</sub>	7.4	4.55	5.00	1.37	1.19	0.855	0.72	0.405	0.227	tration:
ď	135	235	500	750	835	1200	1380	2460	4400	skonzen
M	13500	23 500	20000	75000	83500	120000	138000	246000	440000	Anfang

stätigt, obgleich diese nicht unter Bildung einer flüssigen Phase ausfallen, so daß bei ihnen die allgemeinere Gleichung (6) nicht mehr gültig ist.

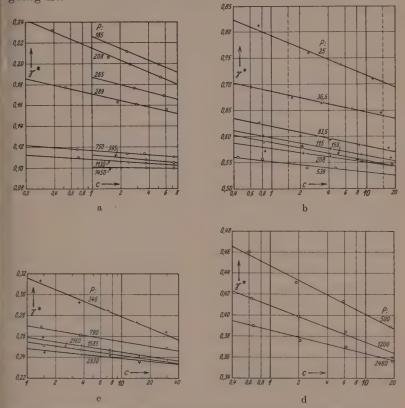


Abb. 1. Fällbarkeit  $\gamma^*$  in Abhängigkeit von der Konzentration nach Gleichung (7a).

a) Nitrocellulosen—Aceton—Wasser. b) Stärketriacetate—Chloroform—Äthyläther. c) Polystyrole—Benzol—Methanol. d) Poly-Methacrylsäure-Methylester—Benzol—Cyclohexan.

In den Abb. 2a bis 2d ist die Fällbarkeit gegen den reziproken Polymerisationsgrad aufgetragen. Hierbei ergeben sich zufolge der oben begründeten Gleichung  $\gamma^* = \alpha + \beta/P \tag{10}$ 

Geraden mit der Neigung  $\beta$ . Gleichung (10) gilt streng genommen nur dann, wenn die verschiedenenen Polymeren im Fällungspunkt die-

selbe Gleichgewichtskonzentration haben, da die Konstante  $\beta$  nach (12) von der Konzentration abhängt. Diese ist niedriger als die Anfangskonzentration, da durch den Zusatz des Fällungsmittels die Lösung verdünnt wird, und zwar bei jedem Einzelversuch in etwas anderem Maße. In den Abb. 2a bis 2d sind in der oberen Kurve die  $\gamma^*$ -Werte

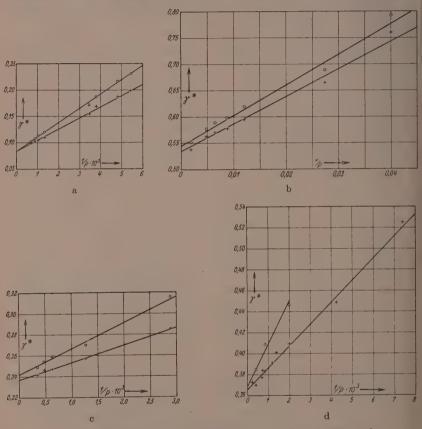


Abb. 2. Fällbarkeit  $\gamma^*$  in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad nach Gleichung (10).

- a) Nitrocellulosen Aceton Wasser. b) Stärketriacetate Chloroform Äthyläther.
- c) Polystyrole Benzol Methanol. d) Poly-Methacrylsäure-Methylester Benzol Cyclohexan.

eingezeichnet, die zur Gleichgewichtskonzentration c=1 gehören. Sie wurden durch Interpolation aus den  $\gamma^*(c)$ -Kurven der Abb. 1a bis 1d gewonnen. Man sieht, daß diese Werte mit befriedigender Genauigkeit auf Geraden liegen, so daß auch Gleichung (10) durch die Messungen bestätigt ist.

Die auch bei genauestem Arbeiten nicht vermeidbare Streuung der Punkte kommt nicht durch die Ungenauigkeit der Fällungsmethode als solcher zustande (vgl. den experimentellen Teil), auch nicht, oder nur unwesentlich, durch die Streuung der osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen, sondern durch die wechselnde Polymolekularität der Stoffe. Es ist außerordentlich schwierig, durch fraktionierte Fällung Stoffe herzustellen, in denen die gleiche Verteilungsfunktion der Molekulargewichte vorliegt. Von Stoffen mit gleichem mittleren Molekulargewicht aber verschiedener Polymolekularität wird naturgemäß der weniger einheitliche bei einem etwas niedrigerem  $\gamma^*$ -Wert auszufallen beginnen, da er mehr höhermolekulare Anteile enthält. Die Streuung aller Meßwerte in der vorliegenden Arbeit beruht zum weitaus größten Teil auf diesem Effekt.

Die zweite in die Abb. 1a bis 1d eingezeichnete Linie verbindet die Meßpunkte, bei denen die Fällbarkeit in Lösungen von gleicher Anfangskonzentration (0°5 bzw. 1°0%) bestimmt wurde. Obgleich bei diesen Messungen die Gleichgewichtskonzentration nicht übereinstimmt, erhält man auch in diesem Falle eine Beziehung der Form von Gleichung (10). Man erhält hier natürlich etwas andere Konstanten, die als  $\alpha'$  und  $\beta'$  bezeichnet seien. In Tabelle 5 sind die Konstanten aus Gleichung (10) für die hier untersuchten vier Systeme zusammengestellt.

Tabelle 5. Konstanten der Gleichungen (10) und (14) für 27° C.  $(c_0 = \text{Anfangskonzentration bei der Bestimmung von } \alpha' \text{ und } \beta'.)$ 

Gelöster Stoff	Lösungs- mittel	Fällungs- mittel	α	3	a'	β'	$c_0$
Nitrocellulosen	Aceton	Wasser	0.084	27	0.084	21	5
Stärketriacetate	Chloroform	Äthyläther	0.244	6.0	0.535	5.2	10
Polystyrole	Benzol	Methanol	0.242	18.0	0.237	16.5	10
Poly-Methacrylsäure- methylester	Benzol	Cyclohexan	0.396	41	0.366	21	10

Da die Fällbarkeit eine gut definierte Größe ist, besteht die Möglichkeit, ihre Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zu Molekulargewichtsbestimmungen zu verwenden. Man benutzt dann Gleichung (10) in der Form

 $P = \frac{\beta}{\nu^* - \alpha},\tag{13}$ 

bzw. wenn man, anstatt von einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration, von einer bestimmten Anfangskonzentration ausgeht,

$$P = \frac{\beta'}{\gamma^* - \alpha'}.\tag{14}$$

Für praktische Molekulargewichtsbestimmungen eignet sich besonders Gleichung (14), da man hierbei die Gleichgewichtskonzentration nicht auszurechnen braucht. In den Tabellen 1 bis 4 sind in den letzten zwei Spalten die aus den  $\gamma^*$ -Werten nach (14) berechneten Polymerisationsgrade sowie die Abweichung der so erhaltenen von den osmotischen Werten angegeben. Man sieht, daß die Methode bis zu Molekulargewichten von etwa 150 000 verwendbar ist. Darüber hinaus werden die Effekte zu klein und die Fehler zu groß, um die Fällungsmethode noch mit Erfolg anwenden zu können.

Neben dem praktischen Interesse, das jede Molekulargewichtsbestimmungsmethode, die zu den bereits bekannten hinzutritt, beansprucht, verdient die neue Methode auch erhebliches theoretisches Interesse. Die Entwicklung der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode zur Molekulargewichtsbestimmung geschah in engster Zusammenarbeit mit chemischen Untersuchungen. Daher hat das Vertrauen, das diesen Verfahren heute entgegengebracht wird, seinen Grund darin, daß die voneinander in methodischer Hinsicht völlig verschiedenen physikalischen und chemischen Bestimmungen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zu übereinstimmenden Resultaten führten. Im makromolekularen Bereich ist eine chemische Kontrolle der auf osmotischem, viscosimetrischem Wege oder mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Molekulargewichte bisher nicht möglich gewesen<sup>1</sup>). In diesem Gebiet kann man zu einer völligen Sicherheit bezüglich der Molekulargewichte nur auf dem Wege gelangen, daß man auf das gleiche Objekt möglichst viele ihrem Wesen nach verschiedene Methoden anwendet. In der Übereinstimmung oder zumindest Widerspruchsfreiheit der mit den verschiedenen Methoden erzielten Resultate sehen wir dann ihre gegenseitige Bestätigung.

Die neue Methode beruht darauf, daß die Übergangsenergie eines Moleküls vom Bodenkörper in die Lösung mit dem Molekulargewicht zunimmt. Dieser Effekt ist völlig verschieden von den Effekten, die bei der Molekulargewichtsbestimmung auf Grund des

<sup>1)</sup> Über die Fehlerquellen der Endgruppenmethode vgl. H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 1451. Ferner H. STAUDINGER und H. SCHMIDT, J. prakt. Chem. 155 (1940) 85.

osmotischen Druckes, der Viscosität oder der Sedimentationsgeschwindigkeit in der Ultrazentrifuge verwendet werden. Die Übereinstimmung, die sich zwischen den osmotischen Molekulargewichten und den mit der Fällunsgmethode ermittelten ergibt, ist daher eine wertvolle Bestätigung für beide Methoden.

#### III. Herausarbeitung einer allgemeineren Löslichkeitsgleichung.

Nachdem sich die beiden aus der Näherungsgleichung (6) abgeleiteten Teilgleichungen (7) und (10) als zutreffend erwiesen haben, sollen jetzt die allgemeineren Gleichungen (5) und (6) nachgeprüft werden. An Hand der bereits mitgeteilten Versuche wird gezeigt werden, daß diese Gleichungen im Ansatz richtig sind, daß jedoch noch einige Korrekturen an ihnen angebracht werden müssen. Hierbei wird die Untersuchung zum Teil nur größenordnungsmäßig durchgeführt werden können, da die Versuchsgenauigkeit noch nicht dazu ausreicht, stärker ins einzelne gehende Vorstellungen quantitativ nachzuprüfen.

#### a) Übergangsenergie E und Polymerisationsgrad.

Zuerst sei die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration c genauer untersucht, die in den Abb. 1a bis 1d dargestellt ist. Die Neigung der Kurven sollte nach Gleichung (9) umgekehrt proportional dem Polymerisationsgrad sein. Wir berechnen b zufolge Gleichung (7) aus zwei Punkten der  $\gamma^*(c)$ -Kurve nach

$$b = \frac{\ln (c_1/c_2)}{\gamma_2^* - \gamma_1^*}$$
.

Nennen wir die  $\gamma^*$ -Werte, die zu den Konzentrationen 1 und 10 gehören  $\gamma_1^*$  und  $\gamma_{10}^*$ , so erhalten wir statt dessen

$$b = \frac{2.302}{\gamma_1^* - \gamma_{10}^*}. (15)$$

In Tabelle 6 sind die nach (15) berechneten b-Werte eingetragen. Die Werte für  $\gamma_1^*$  und  $\gamma_{10}^*$  wurden durch Interpolation aus den Abb. 1a bis 1d erhalten, die im Original auf logarithmisch geteiltes Papier gezeichnet waren. Es wurden hierbei nur die Messungen an größeren Konzentrationsreihen verwertet, da sonst die Interpolation zu ungenau wird.

Man sieht, daß die b-Werte mit dem Polymerisationsgrad zunehmen, in qualitativer Übereinstimmung mit Gleichung (9). Die 5. Spalte der Tabelle 6 zeigt, daß diese Beziehung für die Nitrocellu-

Tabelle 6. Genauere Prüfung der in den Gleichungen (5) und (6) vorkommenden Größen.

M	P	γ <sub>10</sub> aus Abb. 1a—b	b Gl. (16)	$\frac{b}{P} \cdot 10^3$	$rac{b}{P^{2/3}}\cdot 10^2$	log K	$E \sim P$	$\log K$ für $E$	$K$ $\sim P^{2/3}$				
		a)	Nitrocel	lulose—A	.ceton—Was	sser 1)							
54 000 75 000 205 000 311 000	208 289 750 1130	0°191 0°152 0°110 0°0995	0.60 1.10 3.07 3.55	2:90 3:80 4:10 3:15		3·41 3·95 4·3 3·7	2600 8900 20000 5000						
	b) Stärketriacetate—Chloroform—Äthyläther												
72 000	25	0.717	0.304	12.1	3:35	3.47	2950	3.66	4600				
10500	36.5	0.646	0.585	16.5	5.3	3.78	6000	4.35	22 000				
24 000	83.2	0.581	0.64	7.7	3:35	2.41	260	3.06	1150				
33 000	115	0.563	0.64	5.6	2.8	1.75	56	2:39	250				
45 000	156	0.553	0.65	4.12	2.25	1.52	33	2.17	150				
60 000	208	0.551	0.92	4.45	2.6	1.68	48	2.60	400				
155 000	539	0.531	1.10	2.05	(1.8)	0.91	8	2.0	100				
			ė) Polyst	tyrole-B	${ m enzol-Acet}$	on							
36000	346	0.2785	0.66	1.90	1.35	2.25	180	3.05	1100				
82 000	790	0.255	1.24	1.95	1.70	2.20	165	4.06	11500				
165 000	1585	0.245	1.81	1.14	1.32	1.57	37	3.57	3700				
225 000	2160	0.2415	1.85	0.86	1.12	1.39	25	3.65	4500				
305 000	2930	0.2385	2.20	0.75	0.93	1.14	14	3.81	6500				
		d) Poly-M	Iethacry	lsäureeste	r—Benzol—	Cycloh	exan						
50 000	500	0.401	0.495	0.99	0.78	1.75	56	2.50	160				
120 000	1200	0.3775	0.66	0.55	0.59	1.23	17	1.83	70				
246 000	2460	0.3632	1.10	0.45	0.61	0.90	8	1.92	80				

loselösungen innerhalb der Fehlergrenzen auch quantitativ gültig ist, jedoch nicht für die anderen drei untersuchten Systeme. Bei diesen nimmt die Neigung der  $\ln c(\gamma)$ -Kurven nicht proportional dem Polymerisationsgrad ab, sondern proportional einer geringeren Potenz desselben. In der 6. Spalte ist  $b/P^{2/3}$  eingetragen. Man sieht, daß die Gleichung  $b \sim P^{2/3}$ 

die Versuchsresultate, wenn auch nicht sehr genau, so doch mit einer wesentlich besseren Näherung wiedergibt.

Auf Grund dieses Befundes ist an Stelle von Gleichung (6) die Gleichung  $\ln c = K + \frac{P^m(A+B\gamma)}{R\beta} \tag{16}$ 

 $<sup>^{1})</sup>$  An Stelle von  $\gamma_{10}$  ist hier  $\gamma_{8}$  in die 3. Spalte eingetragen.

zu schreiben, wobei der Exponent m je nach dem untersuchten System einen Wert zwischen  $^2/_3$  und 1 annimmt. In diesem Fall muß jedoch auch Gleichung (10) abgeändert werden. Es müßte, wenn man die Konzentration konstant hält und den Polymerisations-

grad variiert, an Stelle von (10) die Gleichung

$$\gamma^* = \alpha + \frac{\beta}{P^m} \tag{17}$$

gelten, wobei m bei den Nitrocellulosen gleich 1, bei den anderen Lösungen jedoch niedriger, z. B. gleich <sup>2</sup>/<sub>3</sub> sein sollte. In Abb. 3 ist, um dieses nachzuprüfen, noch einmal die Fällbarkeit (für die Gleichgewichtskonzentration c=1 und die Anfangskonzentration  $c_0 = 10$ ) in Abhängigkeit von  $P^{-2/3}$  aufgetragen. Die Nitrocelluloselösungen sind hierbei fortgelassen, da bei ihnen m=1 ist. Man sieht, daß die Gleichung (17) mit  $m = \frac{2}{3}$  für die Stärke- und Polystyrollösungen recht gut gilt, jedoch für die Lösungen

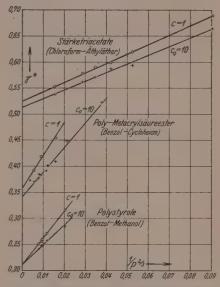


Abb. 3. Fällbarkeit nach Gleichung (17) aufgetragen, mit m=2/3.

von Polymethacrylsäureestern etwas schlechter als Gleichung (10). Tabelle 7 gibt die wahrscheinlichsten m-Werte für die vier untersuchten Lösungen an.

Tabelle 7. Wahrscheinlichste Werte für m in Gleichung (17).

System	m
Nitrocellulose—Aceton—Wasser	1
Stärketriacetate-Chloroform-Äther	0.67
Polystyrol—Benzol—Methanol	0.67
Polymethacrylsäureester—Benzol—Cyclohexan	0.82

Der neue Befund steht nicht damit im Widerspruch, daß im vorangegangenen Abschnitt Gleichung (10), die eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\gamma^*$  und 1/P annimmt, als näherungsweise gültig befunden wurde. Eine Entscheidung zwischen (10) und (17) kann auf Grund der bisherigen Versuche wegen deren Streuung noch

nicht mit voller Schärfe erreicht werden. Als praktische Näherungsgleichung möchten wir daher nach wie vor Gleichung (10) vorschlagen. Die allgemeinere Form (17) mit einem von 1 abweichenden m-Wert ist allerdings in theoretischer Hinsicht vorzuziehen, da sie zugleich die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Konzentration und vom Polymerisationsgrad wiedergibt.

Die Ursache für diese Abweichungen von Gleichung (5) liegt darin, daß die Energiedifferenz E zwischen den Molekülen im Bodenkörper und in der Lösung nicht proportional mit dem Polymerisationsgrad anwächst, so daß man an Stelle von Gleichung (1)

$$E = P^m \varepsilon \tag{18}$$

setzen kann. Eine bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichung (1) war die, daß alle Grundmoleküle eines Makromoleküls in gleicher Weise mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten können. Das kann genau nur bei streng linear gebauten Kettenmolekülen der Fall sein. Sind die Moleküle statt dessen kugelförmig, so treten nur die an der Oberfläche befindlichen Molekülteile in Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, und in diesem Fall nimmt E nur proportional  $P^{2/3}$  zu, worauf schon Brönsted hinwies1). Es ist nun bemerkenswert, daß die niedrigen m-Werte, besonders bei den Stoffen mit stark verzweigten Molekülen, nämlich den Stärketriacetaten<sup>2</sup>) und den Polystyrolen<sup>3</sup>) auftreten. Bei diesen sind Möglichkeiten innermolekularer Wechselwirkung gegeben, durch welche die Beziehugen zum Lösungsmittel vermindert werden. Es ist auch daran zu denken, daß bei sehr langen biegsamen Molekülen in Lösungsmitteln, in denen ihre Lösungswärme negativ ist, eine gewisse innere Absättigung dadurch eintritt, daß sie sich zusammenkrümmen 4).

Demgegenüber liegen die *m*-Werte bei den Nitrocellulosen, deren Moleküle sicher unverzweigt sind, sowie bei den Polymethacrylsäureestern, bei denen sie unverzweigt oder nur sehr schwach verzweigt sind<sup>5</sup>), in der Nähe von 1.

Übrigens könnte man, um Gleichung (3) den Meßergebnissen besser anzupassen, auch den Ausdruck  $A+B\gamma$  durch eine komplizierte

<sup>1)</sup> J. N. Brönsted, loc. cit. 2) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527 (1937) 195. 3) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2320. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 227. 4) Auf diese Weise erklärt auch G. Berger den schwächer als proportional mit dem Molekulargewicht erfolgenden Anstieg der molaren Verdampfungswärme von Paraffinen [Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57 (1938) 1029). 5) G. V. Schulz und A. Dinglinger, erscheint demnächst im J. prakt. Chem.

Funktion von  $\gamma$  ersetzen und gleichzeitig die lineare Abhängigkeit der Übergangsenergie vom Polymerisationsgrad aufrechterhalten. Demgegenüber ist zu bemerken, daß bei den kleinen Variationen von  $\gamma$ , die bei den hier mitgeteilten Versuchen vorgenommen wurde, der Ausdruck  $\varepsilon=A+B\gamma$  wahrscheinlich mit recht großer Annäherung gelten wird, daß daher die vorgefundenen Abweichungen von Gleichung (3) in obiger Weise zu interpretieren sind. Gegenwärtig ist eine direkte Prüfung der Gleichungen (1), (3) und (18) durch Verteilungsversuche zwischen zwei flüssigen Phasen im Gange. Hierbei hat sich bereits ergeben, daß Gleichung (3) einen außerordentlich großen Gültigkeitsbereich hat 1).

#### b) Konzentration im Bodenkörper und Assoziationszustand in der Lösung.

Die Zahl K in der Näherungsgleichung (6) war der ursprünglichen Annahme nach identisch mit der Konzentration im Bodenkörper  $c_B$ , wie ein Vergleich der Gleichungen (5) und (6) zeigt. Im folgenden soll diese Annahme nachgeprüft werden.

$$\ln K = a - \alpha b$$
.

Wir können dafür auch schreiben

$$\ln K = b \left( \frac{a}{b} - \alpha \right),\,$$

und nach Berücksichtigung von (15)

$$\log K = \frac{a/b - u}{\gamma_1^* - \gamma_{10}^*}.$$
 (19)

Hierin ist a/b der  $\gamma^*$ -Wert für die Gleichgewichtskonzentration 1, wie aus Gleichung (7) hervorgeht;  $\alpha$  ist der Grenzwert der Fällbarkeit für unendlich große Moleküle. Diese Grenzwerte sind aus Abb. 2 bzw. Tabelle 5 zu entnehmen, wenn man annimmt, daß die Übergangsenergie proportional dem Polymerisationsgrad wächst. Setzt man Proportionalität zu  $P^{2/3}$  voraus, so muß man die  $\alpha$ -Werte der Abb. 3 entnehmen. Diese sind noch einmal in Tabelle 8 angegeben,

Tabelle 8. α-Werte aus Abb. 3.

Stärkeacet	System	c=1	$c_0 = 10$
Stärkeacet	ate—Chloroform—Äther	0.225	0.213
Polystyrol	e-Benzol-Methanol	0.213	0.213
Polymetha	crylsäureester – Benzol – Cyclohexan	0.359	0.343

<sup>1)</sup> Unveröffentliche Versuche von E. Nordt.

wobei die Nitrocellulose, bei der Proportionalität zwischen E und P vorliegt, fortgelassen ist.

Um hierbei den Vergleich mit früheren Konzentrationsbestimmungen im Bodenkörper vornehmen zu können, bei denen von  $1^{\circ}$  igen Lösungen ausgegangen wurde, benutzen wir die  $\alpha$ -Werte, die nach Fällungsmessungen aus  $1^{\circ}$  igen Lösungen erhalten wurden.

In der 6. Spalte von Tabelle 6 sind die K-Werte eingetragen, die man unter der Annahme, daß  $E \sim P$  ist, erhält. Auf Grund der im vorigen Abschnitt mitgeteilten Versuchsergebnisse ist diese Rechnung nur bei der Nitrocellulose korrekt. In Tabelle 9 sind die in einer früheren Arbeit¹) direkt bestimmten Konzentrationen in der Bodenkörperphase angegeben. Wie man sieht, sind die K-Werte für Nitrocellulose fast um zwei Größenordnungen höher als die direkt bestimmten Werte für  $c_B$  bei gleichen  $\gamma$ -Werten. Wir sehen daraus, daß Gleichung (5) in ihrer einfachen Form nicht gültig sein kann.

Tabelle 9. Konzentration im Bodenkörper  $(c_B)$ . (Ausgangskonzentration der Lösung  $c_0 = 10$ .)

1. Nitrocellulose-	-Aceton-Wasser	2. Polystyrol—Benzol—Methanol				
γ	$c_{B}\left( \mathrm{g/l} ight)$	γ	$c_{B}\left( \mathbf{g}^{\cdot}\mathbf{l} ight)$			
0.107	110	0.221	40.2			
0.112	150	0.229	57			
0.120	140	0.240	106			
0.131	210	0.286	172			
0.120	190	0.399	290			

Für die anderen drei Systeme erhält man ein verschiedenes Resultat, je nachdem ob man  $E \sim P$  oder  $E \sim P^{2/3}$  ansetzt, d. h. ob man die  $\alpha$ -Werte aus Abb. 2 oder 3 der Rechnung zugrunde legt. Nimmt man die  $\alpha$ -Werte aus Abb. 2 (Tabelle 5), so erhält man beim Polystyrol K-Werte, die mit den  $c_B$ -Werten der Tabelle 9 größenordnungsmäßig übereinstimmen. Das ist jedoch nicht korrekt, da beim Polystyrol  $E \sim P^{2/3}$  ist, wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde. Rechnet man auf dieser Grundlage die K-Werte aus, so erhält man die Zahlen der 8. Spalte von Tabelle 6, die in der gleichen Größenordnung liegen wie bei der Nitrocellulose und die direkt bestimmten  $c_B$ -Werte wieder um fast zwei Größenordnungen übertreffen. Bei den Stärketriacetaten und Polymethacrylsäureestern sind die Verhältnisse ähnlich.

 $<sup>^1)</sup>$  G. V. Schulz, Löslichkeit III. Die Werte bei Nitrocellulose sind nur auf  $\pm\,15\%$ genau, da die Messungen an sehr kleinen Mengen ausgeführt werden mußten.

Wir vergleichen hier nur die Größenordnungen und verzichten auf einen genauen zahlenmäßigen Vergleich der K- und  $c_B$ -Werte, weil bisher die Genauigkeit der Versuchsergebnisse hierfür noch nicht ausreicht. Aus den Fällungsversuchen ergeben sich nicht unmittelbar die K-Werte, sondern deren Logarithmen. Die Streuung der  $\gamma^*$  (ln c)-Kurven ruft daher in den K-Werten eine sehr starke Schwankung hervor (im log K etwa  $\pm 10\%$ , in K dann etwa  $\pm 50\%$ ), so daß man vorläufig nur die Effekte berücksichtigen kann, die die Größenordnung betreffen. Diese geben indessen eine ausreichende Grundlage für die hier vorgetragenen Überlegungen.

Um Gleichung (5) diesem Sachverhalt anzupassen, könnte man in ihr  $c_B$  mit einem Aktivitätsfaktor  $\lambda$  multiplizieren, der dann allerdings den sehr hohen Wert von etwa 100 haben müßte, da im Durchschnitt K 100 mal größer ist als  $c_B$ . Man erhält dann

$$c = \lambda c_B e^{P^m (A + B\gamma)/R \vartheta}. \tag{20a}$$

In mehr physikalischer Weise könnte man die Korrektur folgendermaßen vornehmen: Durch Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes kann gezeigt werden, daß die Lösungen, die einen Fällungsmittelgehalt haben, der dicht unter dem zur Ausfällung nötigen liegt, assoziiert sind¹). Nun geht bekanntlich der Nernstsche Verteilungssatz im Falle, daß in der Phase 1 überwiegend Assoziation zu Doppelmolekülen stattfindet, in die Form über

$$\frac{\sqrt{c_1}}{c_2} = \text{const}$$
 bzw.  $c_1 = c_2^2 \cdot \text{const'}$ .

Übertragen wir dieses auf das vorliegende Problem, so ist in Gleichung (5)  $c_B$  mit einem Exponenten n zu versehen, der ein Maß für den durchschnittlichen Assoziationszustand in der Lösungsphase ist. Berücksichtigen wir ferner noch die Überlegungen, die zur Aufstellung von Gleichung (18) führten, so können wir folgende Löslichkeitsgleichung formulieren

$$c = c_B^n e^{nP^m(A + B\gamma)/R\vartheta},$$

oder, wenn wir entsprechende neue Konstanten einführen,

$$c = c_B^n e^{P^m \langle A' + B' \gamma \rangle / R \vartheta}. \tag{20 b}$$

In dieser Gleichung sind alle bisherigen Erfahrungen zusammengefaßt. Die Absolutgröße des Exponenten n ist in den Nitrocelluloselösungen und den Polystyrollösungen ungefähr gleich. Sie liegt etwa zwischen 1.5 und 2.0. Das entspricht einem Assoziationsgrad von knapp 2, der in Übereinstimmung mit direkten Bestimmungen steht, in denen auf Grund der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, Unveröffentlichte Versuche.

gezeigt wurde, daß in der Nähe des Fällungspunktes Assoziation der gelösten Moleküle eintritt¹). Ein genauerer zahlenmäßiger Vergleich soll hier nicht versucht werden, da, wie schon gesagt, die Bestimmungen von K und  $c_B$  bisher nicht sehr genau durchgeführt werden konnten.

#### c) Einfluß der Temperatur.

Bisher wurde die Temperaturfunktion  $\vartheta$  in Gleichung (6) unbestimmt gelassen. Durch sie werden die Löslichkeitsbeziehungen nicht beeinflußt, so lange die Temperatur in den betreffenden Versuchsreihen konstant gehalten wird. Im folgenden soll noch die Frage des Temperatureinflusses auf Grund einiger früherer Versuche  $^2$ ) erörtert werden.

Es wurden zwei Polystyrole mit den Polymerisationsgraden 385 und 2200 in Benzol gelöst (Anfangskonzentration 1 g/l), und dann wie bei den vorher beschriebenen Versuchen  $\gamma^*$  bestimmt. Die Fällung wurde bei sechs Temperaturen zwischen 0° und 51° C ausgeführt. In Tabelle 9 ist das Ergebnis der Versuche angegeben.

Tabelle 10. Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit von zwei Polystyrolen (Lösungsmittel Benzol; Fällungsmittel Methanol).

Temperatur	Fällbar	$\alpha'$	
° C	für $P=385$	für $P=2200$	$c_0 = 3$
0.5	0.272	0.512	0.188
8.0	0.283	0.226	0.501
19.5	0.303	0.249	0.550
30.4	0.322	0.259	0.533
40.5	0.338	0.276	0.248
51.0	0.361	0.295	0.265

Es zeigt sich, daß die Fällbarkeit sehr stark von der Temperatur abhängt, und zwar wesentlich stärker, als erwartet werden könnte, wenn  $\vartheta = T$  wäre. Das kommt besonders deutlich zum Ausdruck. wenn man die Temperaturversuche in der gleichen Art wie in Abb. 3 aufträgt. Das ist in Abb. 4 geschehen. Man sieht, daß sich der Grenzwert  $\alpha'$  für die Fällbarkeit bei unendlich hohem Polymerisationsgrad mit steigender Temperatur nach höheren Werten verschiebt. Das deutet nach Gleichung (11) darauf hin, daß die Konstanten A und B, oder eine von ihnen, von der Temperatur abhängig sind.

 $<sup>^{1})</sup>$  G. V. Schulz, Unveröffentlichte Versuche.  $^{2})$  G. V. Schulz, Löslichkeit III.

Hierfür ist nun leicht eine Erklärung zu finden, wenn wir bedenken, daß das Fällungsmittel sich nicht nur in der Lösungsphase, sondern auch im Bodenkörper befindet. In diesem Falle ist, wie früher<sup>1</sup>) gezeigt wurde, Gleichung (4) bzw. (5) zu ersetzen durch

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{P}{RT} [A + B'\gamma (1 - \kappa e^{q/RT})], \tag{21}$$

wobei  $\varkappa$  eine Konstante ist und q der Unterschied der potentiellen Energie des Fällungsmittels (pro Mol) in den beiden Phasen. Für

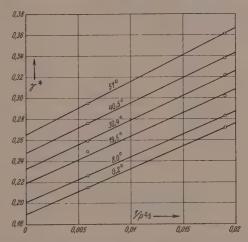


Abb. 4. Fällbarkeit zweier Polystyrole mit den Polymerisationsgraden 385 und 2200 bei verschiedenen Temperaturen [nach Gleichung (17) aufgetragen].

Messungen bei konstanter Temperatur bleibt dann Gleichung (4) erhalten. Variieren wir die Temperatur, so tritt an Stelle eines konstanten B der Ausdruck

$$B = B' \left( 1 - \varkappa e^{q/RT} \right). \tag{22}$$

Hiermit ist qualitativ eine Erklärung für die Abhängigkeit der Fällbarkeit von der Temperatur gegeben. Eine quantitative Untersuchung hierüber soll in einer späteren Arbeit an Hand von Versuchen ausgeführt werden, die uns genauer als bisher mit den Konzentrationsverhältnissen der drei Komponenten in den beiden Phasen bekannt machen.

<sup>1)</sup> Löslichkeit III.

### IV. Allgemeine Bedingungen für den Zerfall in zwei flüssige Phasen.

Die in den vorangegangenen Abschnitten behandelten Lösungen sind ternäre Systeme mit den Komponenten: Lösungsmittel (A), Fällungsmittel (B) und makromolekularer Stoff (C). Je nach dem Konzentrationsverhältnis der drei Komponenten sind die Systeme ein- oder zweiphasig. Im folgenden soll untersucht werden, in welcher Weise das Auftreten des zweiphasigen Zustandes vom Verhältnis der Konzentrationen und vom Molekulargewicht der makromolekularen Komponente abhängt.

Die hier untersuchten Systeme können in Vergleich gesetzt werden mit niedermolekularen ternären Systemen, in denen eine

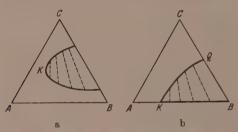


Abb. 5. Ternäre Systeme mit einer Mischungslücke nach Brönsted.
a) Niedermolekulares System. b) System mit einer makromolekularen
Komponente.

Mischungslücke auftritt. Wie Brönsted zeigte<sup>1</sup>), gewinnt man darüber an Hand von Dreiecksdiagrammen folgendes Bild. Abb. 5a zeigt ein solches Diagramm für ein niedermolekulares System. Die ausgezogene Kurve grenzt den Bereich ein, innerhalb dessen zwei Phasen koexistent sind. Die gestrichelten Linien verbinden Punkte, die jeweils die Konzentrationen zweier zusammengehöriger Phasen angeben. Der kritische Punkt K kann im Prinzip an jeder beliebigen Stelle des Diagramms liegen. Er ist in einem bestimmten Stoffsystem natürlich festgelegt und hängt im wesentlichen nur von der Temperatur ab.

In Systemen mit einer makromolekularen Komponente tritt nach Brönsted an Stelle von Abb. 5a, Abb. 5b. Liegt die Zusammensetzung des Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisches im Bereich von A bis K, so verhält es sich wie ein reines Lösungsmittel, mit dem die

<sup>1)</sup> J. N. Brönsted, C. R. Trav. Lab. Carlsberg 22 (Sörensen-Festband) (1938) 99.

makromolekulare Komponente in jedem Verhältnis mischbar ist. Bringt man dagegen den makromolekularen Stoff in ein Gemisch mit höherem Fällungsmittelgehalt (im Bereich von K bis B), so löst er sich nicht, sondern quillt nur, wobei das System zweiphasig wird. Im Gegensatz zu den niedermolekularen Systemen ist jedoch in der einen Phase (Lösungsphase) von der Komponente C (makromolekularer Stoff) nichts enthalten, so daß die dazugehörige Linie im Konzentrationsdiagramm identisch mit der Grundlinie wird. Die andere Kurve von K bis Q gibt die Konzentrationen in der gequollenen Phase bei verschiedenen Verhältnissen des Lösungs- und des Fällungsmittels an. Die gestrichelten Linien verbinden wieder jeweils zwei zusammengehörige Phasen.

Charakteristisch für die Brönstedsche Auffassung ist die Behauptung, daß der kritische Punkt K auf der Grundlinie des Diagramms liegt. Brönsted sucht das dadurch experimentell zu beweisen, daß er Lösungen eines sehr hochmolekularen Polystyrols verschiedener Konzentration herstellt, und diesen dann Fällungsmittel bis zur beginnenden Trübung zusetzt (wie es auch in dieser Arbeit geschehen ist). Er findet hierbei, daß  $\gamma^*$  von der Konzentration unabhängig ist. Das bedeutet, daß bereits unmittelbar rechts von K kein Polystyrol mehr in der Lösungsphase vorhanden ist; die für die Lösungsphase charakteristische Linie rückt also unmittelbar an die Grundlinie heran.

Dieser Brönstedsche Befund steht nun offensichtlich mit unseren Versuchsergebnissen nicht in Einklang, denn wir fanden eine deutliche Abhängigkeit von  $\gamma^*$  von der Konzentration der makromolekularen Komponente, wie z. B. aus Abb. 1 hervorgeht. Der Widerspruch verschwindet jedoch, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentrationsabhängigkeit von  $\gamma^*$  mit wachsendem Molekulargewicht immer geringer wird. Man erkennt dann, daß die Brönstedsche These, daß K auf der Grundlinie liegt, ein Grenzgesetz ist, das nur für unendlich große Moleküle gültig ist. Das von Brönsted benutzte Polystyrol hat ein wesentlich höheres Molekulargewicht als die in dieser Arbeit verwendeten Präparate 1). Der Gang von  $\gamma^*$  in Abhängigkeit von der Konzentration ist daher bei Brönsted sehr gering. Er ist übrigens nicht völlig verschwunden, sondern, wie aus Tabelle 1 der Brönstedschen Arbeit hervorgeht, noch deutlich erkennbar.

<sup>1)</sup> Das Molekulargewicht betrug etwa 600000.

Die im Abschnitt II mitgeteilten Versuche (vgl. besonders Abb. 1) zeigen. daß für jedes System ein mehr oder weniger großer Bereich von Fällungsmittelkonzentrationen existiert, innerhalb dessen sich echte Lösungsgleichgewichte einstellen. Überträgt man die Kurven der Abb. 1 in ein Dreiecksdiagramm, so ergibt sich beispielsweise für Polystyrol das Bild von Abb. 6. Der Brönstedsche kritische Punkt K ist gleich dem  $\gamma^*$ -Wert für unendlich große Moleküle, also gleich  $\alpha$  in

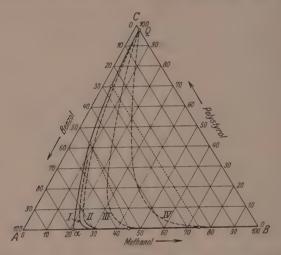


Abb. 6. Diagramm für das System Polystyrol—Benzol—Methanol für Polystyrole verschiedenen Molekulargewichtes.

Gleichung (10) oder (17). Für das Polystyrol haben wir den  $\alpha$ -Wert aus Abb. 3 entnommen (0°212). Für Moleküle endlichen Molekulargewichtes rückt der kritische Punkt in das Innere des Diagramms, und damit krümmt sich die bei Brönsted horizontale Gleichgewichtslinie KB aufwärts. entsprechend den endlichen Gleichgewichtskonzentrationen bei Fällungsmittelgehalten oberhalb von  $\alpha$ . Bei hohen Molekulargewichten ist der Bereich endlicher Gleichgewichtskonzentrationen sehr klein; bei fallendem Molekulargewicht wächst er stark an. In der Abbildung sind die unteren Teile der Kurven

für P=1000 und 300 aus den Versuchen den Tabellen 1 bis 4 interpoliert. Die Kurven für P=100 und 30 sind aus den gemessenen Werten extrapoliert.

Die Kurve  $Q-\alpha$  begrenzt das Existenzgebiet des Gelzustandes für Polystyrole sehr hohen Molekulargewichtes. Sie wurde folgendermaßen ermittelt. Abgewogene Mengen (etwa 1 g) eines Polystyrols vom Molekulargewicht 500 000 wurden in 5 cm³ einer Mischung von Benzol—Methanol mit verschiedenen Methanolgehalten (40, 70, 100 %) quellen gelassen. Die aufgenommene Menge wurde gewogen und dann die Konzentration der überstehenden Lösung durch Dichtemessung ermittelt. Vom Polystyrol ging nichts in Lösung. Die Zusammensetzungen der beiden koexistenten Phasen ist in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11. Zusammensetzung koexistenter Phasen im System Polystyrol-Benzol-Methanol (M=500000; Konzentration in Volumprozenten).

%		Ph	ase 1 (Gel)			Pha	ase 2 (Sol)	
Methanol angesetzt	Poly- styrol	Benzol	Methanol	Methanol Benzol	Poly- styrol	Benzol	Methanol	Methanol Benzol
40 70 100	42.6 70.6 97.9	49.8 26.1 0	7·6 3·3 2·1	0·153 0·131	0 0 0	54.9 25.0 0	45°1 75°0 100	0.825 3.00

Die entsprechenden Punkte sind in der Abb. 6 durch punktierte Linien miteinander verbunden. Bemerkenswert ist die starke Verschiebung des Methanol—Benzol-Verhältnisses im Gel, auf die in einer folgenden Arbeit noch eingegangen werden soll. Die gestrichelten Linien sind auf Grund des bisherigen Versuchsmaterials abgeschätzt. Sie sollen durch genauere Versuche noch quantitativ festgelegt werden.

Vergleicht man das so gewonnene Diagramm für das System Benzol—Methanol—Polystyrol (Abb. 6) mit den beiden Brönstedschen Diagrammen (Abb. 5), so erkennt man, daß ein stetiger Übergang zwischen den beiden Brönstedschen Extremfällen besteht. Je höher das Molekulargewicht der makromolekularen Komponente ist, um so mehr nähert sich das Diagramm dem Typus der Abb. 5b, jedoch ohne ihn bei endlichen Molekulargewichten zu erreichen. Im Bereich von 100000 bis 400000 sind die Abweichungen noch so groß, daß man die sehr gut meßbaren, in den vorangegangenen Abschnitten

besprochenen Lösungsgleichgewichte erhält, die sogar zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet werden können. Diese Gleichgewichte

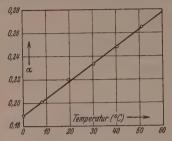


Abb. 7. Kritische Fällungsmittelkonzentration  $\alpha$  [nach Gleichung (17)] in Abhängigkeit von der Temperatur im System Polystyrol—Benzol—Methanol.

haben ferner die praktische Bedeutung, daß man mit ihrer Hilfe polymolekulare Stoffe mit sehr hohen Molekulargewichten in Fraktionen zerlegen kann<sup>1</sup>).

Wie bei allen ternären Systemen ist die kritische Fällungsmittelkonzentration α stark von der Temperatur abhängig. Auf Grund der Messungen des Abschn. IIIc (vgl.Tab.10)ist diese Abhängigkeit in Abb. 7 graphisch aufgetragen.

#### V. Versuchsmethoden.

Die Fällung wurde in kleinen mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben mit Flüssigkeitsmengen von 5 bzw. 10 cm³ ausgeführt. In diese wurde aus einer Mikrobürette Fällungsmittel zugegeben bis eben eine bleibende Trübung auftrat. Die Kölbchen, die die Lösung enthielten, befanden sich vor dem Versuch in einem Thermostaten bei 27°, der innerhalb 0°1° regulierte. Bei den Versuchen wurde so vorgegangen, daß zunächst nur etwa 90% der erforderlichen Menge Fällungsmittel zugesetzt wurde und darauf das Kölbchen zur Abführung der aufgetretenen Mischungswärme noch einmal in den Thermostaten gebracht wurde. Darauf wurde bis zu dem Punkt titriert, bei dem gerade eben eine bleibende Trübung auftrat. Anschließend wurde das Kölbchen noch einmal zur endgültigen Beobachtung in den Thermostaten gebracht und wenn sich zeigte, daß die Trübung verschwand oder zu stark war, noch einmal durch Zugabe geringer Mengen Lösungs- oder Fällungsmittel nachtitriert. Es sei betont, daß die Einhaltung der Temperaturkonstanz die wichtigste Bedingung für die Erzielung einwandfreier Versuchsergebnisse ist.

Die Reproduzierbarkeit derart ausgeführter Fällungsversuche ist auffallend gut, da der Punkt beginnender Trübung sehr scharf erkennbar ist. Die Schärfe des Trübungspunktes ist um so ausgeprägter, je besser fraktioniert und je einheitlicher daher das Präparat ist. Messungen an schlecht fraktionierten Präparaten mit unscharfen Trübungspunkten wurden verworfen. Über die Reproduzierbarkeit

<sup>1)</sup> Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27. G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47. G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. 155 (1940) 115. Eine genauere Berechnung über die Fraktionierbarkeit polymolekularer Gemische auf Grund der hier abgeleiteten Beziehungen erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

des Trübungspunktes gibt Tabelle 12 Auskunft, in der die Einzelmessungen an einer Reihe Polymethacrylsäureester zusammengestellt sind. Der durchschnittliche Fehler der Einzelmessung liegt, wie man aus der Tabelle erkennt, unterhalb von 0.5%.

Demgegenüber scheint die Streuung der Meßwerte, die in den Tabelle 1 bis 4 und den Abb. 1 und 2 dargestellt sind, wesentlich größer zu sein. Das beruht einmal darauf, daß es bei diesen Messungen weniger auf die Absolutbeträge als auf Differenzbeträge ankommt, nämlich die Differenz der Fällbarkeiten des gegebenen Stoffes und eines Stoffes der gleichen Reihe mit unendlich hohem Molekulargewicht (a). Wesentlich stärker noch macht sich, wie schon erwähnt, die wechselnde Polymolekularität der verschiedenen Präparate bemerkbar (vgl. Abschnitt II).

Tabelle 12. Cyclohexanmenge in cm³, die zu benzolischen Lösungen von Polymethacrylsäureester bis zur Trübung zugesetzt wurden. (Konzentration der Ausgangslösungen 0.5 und 1%.)

		0°5% i	ge Lösui	ngen	1.0% ige Lösungen				
M	Einze	lwerte	Mittel- wert	Abweichung %	Einze	lwerte	Mittel- wert	Abweichung %	
13500 23500 50000 75000 83500 138000 246000 440000	11·12 8·53 7·16 6·90 6·68 6·40 6·16 6·03	11·20 8·56 7·14 7·00 6·74 6·33 6·08 6·02	11'16 8'55 7'15 6'95 6'71 6'37 6'12 6'025	$\begin{array}{c} \pm \ 0.4 \\ \pm \ 0.2 \\ \pm \ 0.15 \\ \pm \ 0.7 \\ \pm \ 0.45 \\ \pm \ 0.5 \\ \pm \ 0.6 \\ \pm \ 0.25 \end{array}$	10°31 8°10 6°87 6°74 6°45 6°26 5°84 5°92	10'39 8'14 6'88 6'65 6'40 6'21 5'90 5'96	10·35 8·12 6·88 6·70 6·43 6·24 5·87 5·94	$\begin{array}{c} \pm \ 0.4 \\ \pm \ 0.25 \\ \pm \ 0.15 \\ \pm \ 0.65 \\ \pm \ 0.4 \\ \pm \ 0.3 \\ \pm \ 0.35 \\ \end{array}$	

Die makromolekularen Stoffe sind meist Präparate, deren Molekulargewichte im Rahmen anderer Arbeiten auf osmotischem Wege bestimmt worden sind. Die osmotische Meßmethode sowie die Auswertung der Messungen wurde a. a.  $O.^1$ ) beschrieben.

Die Nitrocellulosen entstammen zum Teil früheren Arbeiten<sup>2</sup>). Die niederen Produkte wurden dadurch gewonnen, daß ein abgebautes Linters-Präparat vom mittleren Polymerisationsgrad 300 nitriert und in Fraktionen zerlegt wurde. Die Stickstoffgehalte der verwendeten Produkte liegen zwischen 11'8 und 12'5%. In diesem Bereich ist eine geringe Veränderung des Stickstoffgehaltes nicht von merkbarem Einfluß auf die Fällbarkeit.

Die Stärketriacetate waren im Rahmen der Arbeiten von Staudinger und Husemann<sup>3</sup>) über die Konstitution der Stärke dargestellt und osmotisch gemessen worden. Für ihre freundliche Überlassung danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst.

G. V. Schulz, Löslichkeit II, VII.
 G. V. Schulz, Z. physik, Chem.
 32 (1936) 27. (A) 184 (1939) 1.
 H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527 (1937) 195. Ber.

Die Polystyrole sind früher von Staudinger und Schulz<sup>1</sup>) gemessen worden. Es wurden für die Versuche dieser Arbeit nur verzweigte Produkte genommen. Die Fällbarkeit unverzweigter Polystyrole scheint etwas geringer zu sein.

Die Poly-Methacrylsäure-Methylester sind neuerdings im Rahmen einer reaktionskinetischen Untersuchung von Schulz und Dinglinger<sup>2</sup>) osmotisch durchgemessen worden.

### VI. Zusammenfassung und Ausblick.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit lag, wie schon erwähnt, darin, die Näherungsgleichung (6) an einem größeren Versuchsmaterial nachzuprüfen. Es erwies sich dabei, daß diese Gleichung trotz ihrer starken Vereinfachungen einen außerordentlich großen Gültigkeitsbereich hat, woraus zu schließen ist, daß ihre Voraussetzungen, nämlich daß man das Lösungsgleichgewicht als ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen auffassen kann, und daß die Übergangsenergie eines Moleküls von der einen Phase in die andere proportional mit dem Molekulargewicht anwächst, im Ansatz richtig ist. Es ergeben sich hieraus zwei wichtige Anwendungen. Einerseits besteht die Möglichkeit, auf Grund der Löslichkeit Molekulargewichte zu bestimmen. Ferner kann man, wie in einer folgender Arbeit gezeigt werden wird³), mit ihrer Hilfe die Bedingungen genauer berechnen, unter denen es gelingt, polymolekulare Stoffe in Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes zu zerlegen.

Bei einer mehr ins einzelne gehenden Durchführung der Untersuchung wurden eine Reihe von Vorgängen berücksichtigt, die für diese Systeme charakteristisch sind, und die in das zunächst entworfene sehr einfache Bild einige Komplikationen hineinbringen. Zunächst wurde berücksichtigt, daß lange Moleküle, besonders wenn sie verzweigt sind, die Möglichkeit haben, einen Teil ihrer Restvalenzen innermolekular abzusättigen. Wenn dieser Vorgang eintritt, nimmt die Energie, die für ein Molekül beim Übergang vom "Bodenkörper" in die Lösung aufzubringen ist, schwächer als proportional mit dem Molekulargewicht zu und an Stelle von Gleichung (1) tritt Gleichung (18).

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 2320. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 227. 2) G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, erscheint demnächst im J. prakt. Chem. 3) Einige Berechnungen hierüber sind bei G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. 155 (1940) 105 mitgeteilt.

Weiter mußte berücksichtigt werden, daß die Moleküle in der Nähe des Fällungspunktes ziemlich stark assoziiert sind. Im Zusammenhang hiermit ergibt sich die Aufgabe, den Zustand von Lösung und Bodenkörper genauer als bisher vom Gesichtspunkt ihrer molekularen Struktur her zu untersuchen. Hier können die Arbeiten von Wolf und Mitarbeitern über den Ordnungszustand in Lösungen<sup>1</sup>) wertvolle Anregungen geben. Allerdings ist eine Übertragung von Ergebnissen, die an niedermolekularen Lösungen gewonnen sind, auf makromolekulare Systeme auf dem Wege des Analogieschlusses nicht ohne weiteres möglich, da sich das Gewicht der verschiedenartigen Faktoren, die den Lösungszustand beeinflussen, bei Veränderung des Molekulargewichtes bedeutend verschieben kann<sup>2</sup>). Wie in einer bald folgenden Arbeit gezeigt werden wird, läßt sich der Assoziationszustand in Lösungen sowie die energetische Wechselwirkung zwischen Gelöstem, Lösungsmittel und Fällungsmittel durch Messung der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes sehr genau charakterisieren. In diesem Zusammenhang ist auch der Einfluß des Fällungsmittels auf die Übergangsenergie, welcher in erster Näherung in Form einer einfachen Proportionalität [Gleichung (3)] angesetzt wurde, einer genaueren Prüfung zu unterziehen. Aufklärung hierüber bekommt man besonders gut durch Versuche über die Verteilung eines makromolekularen Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten, da man solche an verdünnten Lösungen vornehmen kann³).

Um von der in dieser Arbeit zum Teil noch qualitativen Betrachtungsweise (besonders im Abschnitt III) zu einer genaueren quantitativen Erfassung der Lösungsgleichgewichte zu gelangen, wird es notwendig sein, durch sehr scharfe Fraktionierung polymerhomologe Reihen von Stoffen herzustellen, deren einzelne Vertreter

Erwähnt seien besonders: K. L. Wolf, H. Harms und H. Frahm, Z. physik.
 Chem. (B) 36 (1937) 237. K. L. Wolf und H. Harms, ebendort 44 (1939) 359.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Das zeigt sich z. B. darin, daß die Herabsetzung der freien Energie des Lösungsmittels in Lösungen mittlerer Konzentration bei makromolekularen Lösungen in erster Linie durch die energetische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zustandekommt, während in niedermolekularen Lösungen hierfür hauptsächlich die Mischungsentropie maßgebend ist. Vgl. hierüber G. V. Schulz, Löslichkeit VI, VII; O. Kratky und A. Musil, Z. Elektrochem. 43 (1937) 326.
<sup>3</sup>) Vgl. die Vorversuche bei G. V. Schulz, Löslichkeit III. Genauere Versuche sind im Gange.

sich nur noch im mittleren Molekulargewicht, jedoch nicht mehr in der mehr oder weniger großen Uneinheitlichkeit merklich unterscheiden. Es wird dann wertvoll sein, an solchen Reihen vollständige Diagramme wie in Abb. 6 aufzunehmen, die bei einer bis ins einzelne gehenden Durchführung ein vollständiges Bild über das Lösungsverhalten makromolekularer Stoffe geben können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freiburger wissenschaftlichen Gesellschaft danken wir verbindlichst für Unterstützung dieser Arbeit. Der eine von uns (B. J.) dankt dem Kulturfond Lettlands bestens für die Gewährung eines Reisestipendiums.

# An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

# Die Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung.

(Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. IX¹).)

Von

G. V. Schulz.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 3. 40.)

Auf Grund vorangegangener Untersuchungen über die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht können die Faktoren, die für die Fraktionierung von Gemischen maßgebend sind, quantitativ erfaßt werden. Es werden zunächst die theoretisch einfacher zu behandelnden Verhältnisse bei der Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten untersucht und dann die hierbei gewonnenen Gesetzmäßigkeiten unter entsprechender Abwandlung auf die fraktionierte Fällung übertragen.

Es wird gezeigt, daß die Fraktionierung um so schärfer ist, je größer der Unterschied im Volumen zwischen den beiden Phasen ist. Dabei muß das Volumen der Phase, in der die gelösten Moleküle die höhere potentielle Energie haben, das größere sein. Die großen Moleküle reichern sich dann wegen ihrer geringeren Beweglichkeit in der Phase mit der tieferen potentiellen Energie an, während die kleineren Moleküle, die im Verhältnis zu ihrer potentiellen Energie eine größere kinetische Energie haben, sich vorwiegend in der Phase mit dem größeren Volumen aufhalten. Es läßt sich zeigen, daß die relative Trennbarkeit unabhängig vom Molekulargewicht ist, so daß für die Fraktionierbarkeit von Gemischen hinsichtlich des Molekulargewichtes keine obere Grenze existiert.

Die statistische Verteilung der Molekulargewichte in Fraktionen ähnelt Gaussschen Fehlerkurven. Bei fortgesetzter Fraktionierung nimmt die Einheitlichkeit der Fraktionen zuerst sehr stark, dann schwächer zu.

#### Einleitung.

Um einen hinsichtlich seines Molekulargewichtes uneinheitlichen Stoff in Fraktionen zu zerlegen, benutzt man im makromolekularen Gebiet vorwiegend die Methoden der fraktionierten Fällung und Lösung. Diese beruhen auf der Tatsache, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Löslichkeit mit wachsendem Molekulargewicht

<sup>1)</sup> Von den vorangegangenen Arbeiten werden folgende als Löslichkeit III bzw. VIII zitiert: (III) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 179 (1937) 321; (VIII) G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 105. — Gleichzeitig 248. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 247. Mitteilung: H. Staudinger und H. Warth, J. prakt. Chem. 155 (1940) im Druck.

abnimmt. Die Fraktionierung findet hierbei in der Weise statt. daß man zu einer Lösung des Stoffes bzw. Stoffgemisches solange ein Nichtlösungsmittel (Fällungsmittel) zusetzt, bis die erste Fraktion sich abscheidet. Nach deren Abtrennung setzt man weiteres Fällungsmittel hinzu und so fort. Man kann auch umgekehrt vorgehen, indem man zunächst die niedersten Anteile durch ein schlechtes Lösungsmittel herauslöst und dann durch Behandeln mit immer besseren Lösungsmitteln, Fraktionen höheren Molekulargewichtes erhält<sup>1</sup>). Kommt es allerdings auf eine besonders scharfe Trennung der Anteile an, so ist, wie noch gezeigt werden wird, die Fällungsmethode vorzuziehen.

Diese Trennungsmethoden sind von großer praktischer Bedeutung, weil die makromolekularen Stoffe, die die Natur liefert, und besonders diejenigen, die synthetisch hergestellt werden, meist als Gemische polymerhomologer Stoffe auftreten<sup>2</sup>). Ebenso wie in der niedermolekularen Chemie ist es aber auch bei der Erforschung der makromolekularen Verbindungen notwendig, möglichst einheitliche Stoffe zu erhalten; dieses ist nur durch eine Fraktionierung derartiger Gemische zu erreichen.

In theoretischer Hinsicht ist die fraktionierte Fällung deshalb von Bedeutung, weil sie in den letzten Jahren dazu verwendet wurde, die statistische Verteilung der Molekulargewichte in polymolekularen Stoffen durch deren Zerlegung in Fraktionen zu ermitteln. Als polymolekular bezeichnen wir hierbei einen Stoff, der kein einheitliches Molekulargewicht hat, sondern der aus einer polymerhomologen Reihe von Einzelstoffen zusammengesetzt ist, derart, daß deren Mengenanteile durch eine einheitliche Verteilungsfunktion beschrieben werden können<sup>3</sup>). Anstatt durch ein einheitliches Molekulargewicht wird ein polymolekularer Stoff durch sein mittleres Molekulargewicht und eine Verteilungsfunktion für die verschiedenen in ihm vorkommenden Einzelmolekulargewichte charakterisiert. Es ist versucht worden, solche Verteilungsfunktionen durch Messungen mit der Ultrazentrifuge zu ermitteln<sup>4</sup>). Andererseits kann man, wie der

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. H. Dolmetsch und F. Reinecke, Zellwolle und Deutsche Kunstseidenz. 5 (1939) 1. 2) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59 (1926) 3019; 62 (1929) 2912. 3) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. 44 (1938) 102. Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 45. 4) Vgl. besonders R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta 17 (1934) 726. — Die mit der Ultrazentrifuge erhaltenen Ergebnisse sind allerdings noch nicht frei von Widersprüchen, wie aus den Ausführungen von E. O. Kraemer in "Die Ultrazentrifuge" (Dresden und Leipzig 1940) S. 304, hervorgeht.

Verfasser in früheren Arbeiten zeigte<sup>1</sup>), durch eine systematische Zerlegung des Stoffes in Fraktionen, deren Mengen und mittlere Molekulargewichte man mißt, die Verteilungsfunktion eines polymolekularen Stoffes bestimmen.

Während in experimenteller Hinsicht die fraktionierte Fällung zu einer leicht und sicher zu handhabenden Methode ausgebaut werden konnte<sup>1</sup>)<sup>2</sup>), ist eine theoretische Erfassung dieses Vorganges bisher nicht versucht worden. Eine solche ist an eine genaue Kenntnis der Beziehungen zwischen Löslichkeit und Molekulargewicht gebunden. Nachdem durch einige vorangegangene Arbeiten3) diese weitgehend geklärt werden konnten, soll im folgenden eine Theorie der Fraktionierung gegeben werden. Auf Grund einer solchen ist es möglich, folgende Fragen, über die bisher die Meinungen noch geteilt sind, zu beantworten:

- 1. Von welchen Faktoren hängt es ab, daß eine Fraktionierung mehr oder weniger scharf ist?
- 2. In welcher Weise verändert sich die Trennbarkeit mit dem Molekulargewicht; gibt es insbesondere eine Grenze für das Molekulargewicht, oberhalb derer eine Zerlegung in Fraktionen nicht mehr möglich ist?
- 3. Wie ist die Größenverteilung der Molekulargewichte in einer Fraktion; sind Fraktionen beliebig lange weiter unterteilbar?
- 4. Kann man durch Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen dessen Verteilungsfunktion ermitteln, und wie genau?

In früheren Arbeiten4) wurde gezeigt, daß das Löslichkeitsgleichgewicht, also die Verteilung eines Stoffes zwischen Lösung und Bodenkörper, bei makromolekularen Stoffen weitgehend in analoger Weise behandelt werden kann, wie die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten. Da solche Gleichgewichte besonders übersichtlich sind, soll im folgenden zunächst die Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen behandelt werden, deren wichtigste Gesetzmäßigkeiten bereits in einer früheren Arbeit<sup>5</sup>) mitgeteilt worden sind. Im Abschnitt III

<sup>1)</sup> G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379; 32 (1936) 27; G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47. 2) Von früheren Arbeiten seien erwähnt: J. Ducleaux und E. Wollmann, Bull. Soc. Chim. France [4] 27 (1920) 414; W. KUMICHEL, Koll. Beih. 26 (1928) 161; R. O. HERZOG und W. HERZ, Cellulosechemie 15 (1934) 95. 3) Vgl. besonders G. V. Schulz und B. Jirgen-SONS, Löslichkeit VIII. 4) Vgl. Löslichkeit III und VIII. 5) G. V. SCHULZ und E. NORDT, J. prakt. Chem. 155 (1940) 115.

wird dann untersucht, in welcher Weise die hierbei gewonnenen Ergebnisse auf die fraktionierte Fällung und Lösung übertragbar sind.

In einer anschließend veröffentlichten Arbeit wird nachgewiesen, daß man durch fraktionierte Fällung eines polymolekularen Stoffes dessen Verteilungsfunktion ermitteln kann.

## II. Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei untereinander nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Verteilt sich ein Stoff zwischen zwei Flüssigkeiten, in denen er löslich ist, so ist das Verhältnis seiner Konzentrationen durch die Boltzmannsche Gleichung

 $\frac{c_1}{c_2} = e^{E/RT}$ 

gegeben. Hierin ist  $E=E_2-E_1$  die Differenz der potentiellen Energien, die der Stoff in den beiden Phasen besitzt. Besteht der Stoff aus kettenförmigen Molekülen, in denen sich ein Baustein (Grundmolekül) regelmäßig wiederholt, so nimmt nach Brönsted ) die Übergangsenergie proportional der Zahl der Kettenglieder zu. Ist also  $\varepsilon$  die Übergangsenergie pro Grundmol und P der Polymerisationsgrad, so ist  $E=P\,\varepsilon$ , und wir können schreiben

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{P \varepsilon / RT}. \tag{1}$$

Hierbei ist mit dem Index 1 die Phase bezeichnet, in der der Stoff die niedrigere potentielle Energie und damit die höhere (positivere) Lösungswärme besitzt. Man sieht. daß der Stoff sich um so einseitiger in der Phase mit der niedrigeren potentiellen Energie anreichern muß, je höher sein Molekulargewicht bzw. sein Polymerisationsgrad ist.

Um das Teilungsverhältnis variabel zu gestalten, kann man als Phase 2 ein Gemisch aus einem Lösungs- und einem Fällungsmittel verwenden. Dann hängt  $\varepsilon$  vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten ab. Bezeichnen wir die Konzentration des Fällungsmittels mit  $\gamma$ , dann ist also  $\varepsilon = f(\gamma)$ , (2)

Wie früher gezeigt wurde 2), kann man näherungsweise

$$f(\gamma) = A + B\gamma \tag{3}$$

setzen, wobei A und B Konstanten sind. Die folgenden Betrachtungen

<sup>1)</sup> J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931) 279.

<sup>2)</sup> G. V. Schulz, Löslichkeit III sowie neuere Messungen des Verfassers mit E. Nordt (noch unveröffentlicht).

bleiben jedoch davon unberührt, ob an Stelle von (3) eine andere Funktion einzusetzen ist. Wir erhalten also für die Verteilung

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{Pf(\gamma)/RT}.$$
 (4)

Verteilt sich ein uneinheitlicher Stoff zwischen den beiden Phasen, so wird zufolge Gleichung (4) das Teilungsverhältnis für jeden darin enthaltenen Polymerisationsgrad einen anderen Wert annehmen. Infolgedessen wird das mittlere Molekulargewicht des Stoffes in den beiden Phasen verschieden sein, mit anderen Worten, es ist eine Fraktionierung eingetreten.

Bei Fraktionierungen kommt es nun weniger auf die Konzentrationen in den beiden Phasen als auf deren Mengen an. Wir bezeichnen als Trennungsverhältnis die Größe

$$\vartheta = \frac{m_{P(1)}}{m_{P(2)}},\tag{5}$$

worin  $m_{P(1)}$  bzw.  $m_{P(2)}$  die Mengen (in Gramm) vom Polymerisationsgrad P in der Phase 1 bzw. 2 sind. Dieses ist offenbar

$$\vartheta = \frac{v_1 c_1}{v_2 c_2},$$

wobei  $v_1$  und  $v_2$  die Volumina der beiden Phasen sind. Man erhält dann nach Berücksichtigung von (1)

$$\vartheta = \frac{v_1}{v_2} e^{P\varepsilon/RT}.$$
 (6)

Bezeichnen wir noch das Volumverhältnis der beiden Phasen mit

$$\varphi = v_2/v_1, \tag{7}$$

so ist das Trennungsverhältnis

$$\vartheta = \frac{1}{\varphi} e^{P \varepsilon / RT}.$$
 (8)

Ebenso wie das Teilungsverhältnis ist das Trennungsverhältnis vom Polymerisationsgrad abhängig. Es hängt aber außer von  $\varepsilon$  noch sehr stark vom Volumverhältnis der beiden Phasen ab. Wie gezeigt werden wird, ist die Fraktionierung um so wirksamer, je größer  $\varphi$  ist, d. h. je voluminöser die Phase 2 (in der die potentielle Energie den höheren Wert hat) im Verhältnis zur Phase 1 ist. Anschaulich kann man sich das so vorstellen, daß die großen Moleküle, für die der Unterschied der potentiellen Energie zwischen den beiden Phasen sehr groß ist, hauptsächlich in die Phase mit der niedrigeren potentiellen Energie und dem kleineren Volumen gehen. Die kleinen Moleküle dagegen, bei denen der Phasenübergang pro

Mol weniger Energie erfordert, und die daher im Verhältnis zu ihrer potentiellen Energie mehr kinetische Energie haben, gehen der Hauptmenge nach in die räumlich ausgedehntere Phase, obgleich sie beim Übergang in diese Arbeit zu leisten haben.

Zu einer genaueren Erfassung der in den Fraktionen vorliegenden Mengenanteile der verschiedenen Polymerisationsgrade kommt man auf folgendem Wege. In dem Ausgangsgemisch sei vom Polymerisa-

tionsgrad P die Menge  $m_{P(0)}$  vorhanden. Dann ist also

$$m_{P(0)} = m_{P(1)} + m_{P(2)}. (9)$$

Aus (5) und (9) folgt

$$m_{P(1)} = m_{P(0)} \frac{\vartheta}{1+\vartheta}$$
 (10 a)  
 $m_{P(2)} = m_{P(0)} \frac{1}{1+\vartheta}$  (10 b)

(10b)und

Um die Molekulargewichtsverteilung im Ausgangsgemisch zunächst aus den Überlegungen auszuschalten, benutzen wir an Stelle der absoluten Mengenanteile im folgenden die relativen Mengenanteile  $\mu_1$  und  $\mu_2$ . Diese seien durch die Ausdrücke

$$\mu_1 = \frac{m_{P(1)}}{m_{P(0)}}$$
 und  $\mu_2 = \frac{m_{P(2)}}{m_{P(0)}}$  (11 a, b)

definiert. Man erhält aus (8), (10) und (11) die vier Gleichungen

$$\mu_1 = \frac{\vartheta}{\vartheta + 1},\tag{12}$$

$$\mu_2 = \frac{1}{s+1} \,, \tag{13}$$

$$\mu_1 + \mu_2 = 1, \tag{14}$$

$$\vartheta = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{1}{\varphi} e^{P \varepsilon / RT},\tag{15}$$

die alle wesentlichen Einflüsse, die bei der Fraktionierung zu berücksichtigen sind, enthalten. Die Aufteilung in die beiden Phasen ist, wie aus (15) hervorgeht, für jeden Polymerisationsgrad anders. Sie hängt außer von der Temperatur vom Volumverhältnis  $\varphi$  und der Übergangsenergie  $\varepsilon$  ab, die durch die Menge des zugesetzten Fällungsmittels bestimmt wird.

Die Abb. 1 bis 3 zeigen, in welcher Weise die Fraktionierung von den eben erwähnten Bedingungen abhängt. Als Abszisse ist der Polymerisationsgrad aufgetragen, als Ordinate die relativen Mengenanteile  $\mu_1$  (rechter Maßstab, aufwärts) und  $\mu_2$  (linker Maßstab, abwärts). Demnach bedeutet beispielsweise ein Punkt einer Kurve mit der Ordinate 0'8, daß von diesem Polymerisationsgrad unter den für die Kurve maßgebenden Bedingungen  $(\varphi, \varepsilon, T)$  80% in die

Phase 1 und 20% in die Phase 2 gehen. Jede Kurve repräsentiert also einen Schnitt, der bei der Fraktionierung durch das Ausgangsgemisch gelegt wird.

Wäre die Fraktionierung eine ideale, so würde alle Substanz, deren Polymerisationsgrad unterhalb eines bestimmten —  $P_t$  — liegt, in die Phase 2, der Rest in die Phase 1 gehen. Die Trennungskurve würde dann in eine senkrechte Gerade bei P, entarten. Tatsächlich kann man jedoch eine solche Aufteilung höchstens annähernd erzielen, wie aus den Abbildungen hervorgeht. Es befindet sich also theoretisch von jedem Polymerisationsgrad in beiden Phasen etwas. Unter günstigen Bedingungen nähert sich allerdings der Mengenanteil bestimmter Polymerisationsgrade in der einen Phase dem Werte 0.

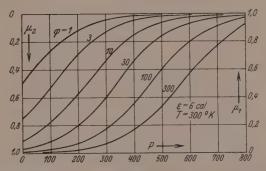


Abb. 1. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für das Volumverhältnis  $\varphi$ .

In Abb. 1 ist der Einfluß des Volumverhältnisses  $\varphi$  auf die Trennbarkeit dargestellt. Man sieht zunächst, daß für  $\varphi=1$  die Trennung sehr schlecht ist. Die kleinsten Polymerisationsgrade teilen sich im Verhältnis 1:1 auf, die größten gehen quantitativ in die Phase 1. Läßt man  $\varphi$  anwachsen, indem man z. B. das Volumen der Phase 2 vergrößert, so wird die Verteilung zunehmend günstiger und verschiebt sich gleichzeitig nach höheren Polymerisationsgraden hin. Die kleineren Moleküle reichern sich dann in steigendem Maße (mengenmäßig, nicht konzentrationsmäßig) in der Phase 2 an, während die großen Moleküle in der Phase 1 bleiben, in der sie die niedrigere potentielle Energie haben.

In Abb. 2 ist  $\varphi$  konstant gehalten, und zwar gleich 100 gesetzt. Dagegen ist  $\varepsilon$  variiert, wie man es durch Veränderung von  $\gamma$  nach (2) oder (3) erzielen kann. Man bekommt dann eine Schar von Kurven,

die, wie man leicht erkennt, durch eine lineare Maßstabveränderung der P-Achse auseinander hervorgehen. Mit wachsendem  $\varepsilon$  verschiebt sich der Schnitt nach kleineren Polymerisationsgraden hin.

Ähnlich wie eine Veränderung von  $\varepsilon$  wirkt eine Temperaturänderung. Es wird in manchen Fällen günstiger sein, die Fraktionierung durch schrittweises Senken der Temperatur, anstatt durch Zugabe eines Fällungsmittels vorzunehmen.

Der Einfluß von  $\varphi$  auf die Fraktionierung wird besonders deutlich, wenn man  $\varphi$  und  $\varepsilon$  gleichzeitig so variiert, daß die Trennung im Mittel immer beim gleichen Polymerisationsgrad stattfindet. Darunter, daß die Trennung im Mittel beim Polymerisationsgrad  $P^*$ 

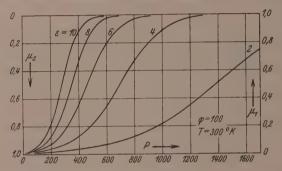


Abb. 2. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für die Übergangsenergie  $\varepsilon_*$ 

stattfindet, verstehen wir, daß sich die Substanz mit dem Polymerisationsgrad P\* im Verhältnis 1:1 aufteilt, daß sich also die höheren Polymerisationsgrade in der Phase 1, die niedrigeren in der Phase 2 anreichern. In diesem Fall geht Gleichung (15) in die Form

$$1 = \frac{1}{\varphi} e^{P^* \varepsilon / RT}$$

über. Die zusammengehörigen Werte von  $\varphi$  und  $\varepsilon$  sind dann

$$\varepsilon = \frac{RT \ln \varphi}{P^*}. \tag{16}$$

Soll beispielsweise die Trennung im Mittel bei  $P^* = 600$  erfolgen, so gehören zu den  $\varphi$ -Werten 10, 100 und 1000 die  $\varepsilon$ -Werte 2'3, 4'6 und 6'9 cal.

Die Trennungskurven für diese Werte von  $\varphi$  und  $\varepsilon$  sind in Abb. 3 dargestellt. Aus der Abbildung sieht man deutlich, daß die Trennung bei wachsendem  $\varphi$  immer schärfer wird. Während bei  $\varphi=10$  in der

Phase 2 noch 18% vom Polymerisationsgrad 200 bzw. in der Phase 1 noch 18% vom Polymerisationsgrad 1000 sind, befinden sich bei  $\varphi=1000$  diese beiden Polymerisationsgrade praktisch nur noch in je einer Phase.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Beantwortung der Frage, ob die Trennbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad abninmt. Um die Antwort geben zu können, ist noch folgendes vorauszuschicken. Fraktioniert man Gemische mit verschiedenen mittleren Polymerisationsgraden, so muß man, um überhaupt eine Fraktionierung zu erzielen, verschiedene  $\varepsilon$ -Werte einstellen, und zwar um so kleinere,

je höher der Polymerisationsgrad ist, wie aus Gleichung (15) hervorgeht<sup>1</sup>). Die Frage lautet dann: Wenn für jedes Gemisch der ε-Wert eingestellt wird, der zu dessen Fraktionierung am günstigsten ist, wie verhält es sich dann mit der Trennbarkeit bei hohen und niedrigen Polymerisationsgraden? Um beiden verschiedenen Gemischen vergleichbare Punkte zu gewinnen, wollen wir die Trennbarkeit bei dem Polymerisationsgrad P\* untersuchen, bei dem im Mittel die Trennung stattfindet

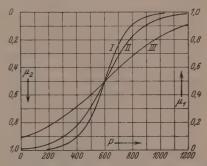


Abb. 3. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für  $\varphi$  und  $\varepsilon$ , derart, daß die Trennung im Mittel beim Polymerisationsgrad  $P^*=600$  stattfindet.  $I\colon \varphi=10,\ \varepsilon=2^{\circ}3;$   $II\colon \varphi=100,\ \varepsilon=6^{\circ}9.$ 

(siehe oben), und die Frage stellen, ob die Trennbarkeit bei diesem Polymerisationsgrad abnimmt, wenn wir ihn größer werden lassen. Wir müssen hierbei zwischen der absoluten und der relativen Trennbarkeit unterscheiden.

Die absolute Trennbarkeit hängt davon ab, in welcher Weise sich das Trennungsverhältnis  $\vartheta$  mit dem Polymerisationsgrad verändert. Für sie ist also der Quotient  $d\vartheta/dP$  maßgebend. Nach (15) ist:

$$\frac{d\vartheta}{dP} = \frac{\varepsilon}{\varphi RT} e^{P\varepsilon/RT}.$$

Beim Polymerisationsgrad P\* ist dann nach Berücksichtigung von (16)

$$\left(\frac{d\vartheta}{dP}\right)_{P=P^*} = \frac{\ln \varphi}{P^*}.\tag{17}$$

 $<sup>^{1})</sup>$  Man muß also bei höheren Polymerisationsgraden weniger Fällungsmittel zusetzen.

Man sieht also, daß die absolute Trennbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad abnimmt.

Wichtiger als die absolute Trennbarkeit ist die relative Trennbarkeit. Es ist von vornherein einleuchtend, daß die Polymerisationsgrade 10 und 11 leichter voneinander zu trennen sind, als die Polymerisationsgrade 100 und 101. Wir wollen jedoch die Trennbarkeit der Polymerisationsgrade 10 und 11 mit derjenigen von 100 und 110 vergleichen. Maßgebend hierfür ist der Ausdruck

$$P\frac{d\vartheta}{dP} = \frac{d\vartheta}{d\ln P} .$$

Die relative Trennbarkeit gehorcht daher der aus (17) folgenden Gleichung

 $\left(\frac{d\vartheta}{d\ln P}\right)_{P=P^*} = \ln \varphi. \tag{18}$ 

Man sieht hieraus, daß die relative Trennbarkeit unabhängig vom Polymerisationsgrad ist, daß es also auch für die höchsten Polymerisationsgrade  $\varepsilon$ -Werte gibt, bei denen innerhalb eines gewissen P-Bereiches die Trennbarkeit dieselbe ist, wie für niedere Polymerisationsgrade unter entsprechenden Bedingungen.

# III. Die fraktionierte Fällung.

## a) Das Trennungsverhältnis.

Setzt man der Lösung eines makromolekularen Stoffes so viel Fällungsmittel zu, daß sich ein Teil des gelösten Stoffes abscheidet, so geht dieses meistens in der Form vor sich, daß die Lösung in zwei flüssige Phasen zerfällt, deren eine (Bodenkörper) den gelösten Stoff in erhöhter Konzentration enthält¹). Das Löslichkeitsgleichgewicht, das sich hierbei einstellt, ist also ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen, auf das die im vorigen Abschnitt abgeleiteten Beziehungen (mit einigen sinngemäßen Veränderungen) anwendbar sind.

In einer vorangegangenen Arbeit²) ist gezeigt worden, daß das Löslichkeitsgleichgewicht folgender Gleichung gehorcht

$$K/c_2 = e^{P \epsilon/R t}. \tag{19}$$

Hierin hängt wieder die Übergangsenergie  $\varepsilon$  nach (2) oder (3) von der Menge des zugesetzten Fällungsmittels ab<sup>3</sup>). t ist eine Tempe-

G. V. Schulz, Löslichkeit III. Schulz und Jirgensons, Löslichkeit VII.
 G. V. Schulz und B. Jirgensons, loc. cit.
 Das Vorzeichen von ε ist in dieser Arbeit anders gerechnet als bei Schulz und Jirgensons.

raturfunktion, und  $c_2$  die Konzentration des gelösten Stoffes in der Lösungsphase. Die Konzentration im Bodenkörper sei  $c_1$ . Wie die Versuche zeigten, ist  $K = \lambda c_1,$ (20)

worin λ ein Aktivitätsfaktor ist, der in der Größenordnung 10 bis 10<sup>2</sup> liegt. Aus (19) und (20) ergibt sich für das Teilungsverhältnis

$$au = rac{c_1}{c_2} = rac{1}{\lambda} \, e^{\, P \, arepsilon / R \, \mathrm{t}}$$

und für das Trennungsverhältnis

$$\vartheta = \frac{v_1 c_1}{v_2 c_2} = \frac{v_1}{v_2 \lambda} e^{P \varepsilon / R t}. \tag{21}$$

Um die Gleichungen des vorigen Abschnittes auf die fraktionierte Fällung anwenden zu können, setzen wir

$$\varphi' = v_2 \lambda / v_1 \tag{22}$$

und erhalten in Analogie zu Gleichung (15)

$$\vartheta = \frac{1}{\varphi'} e^{P\varepsilon/Rt}.$$
 (23)

Die Größe von  $\varphi'$  ergibt sich aus folgender Überlegung. Zahlreiche Versuche zeigten, daß die sich abscheidende Bodenkörperphase etwa 1% der Flüssigkeit enthält; es ist also  $v_2/v_1\approx 10^2$ . Da der Faktor  $\lambda$ , wie erwähnt, in der Größenordnung 10 bis  $10^2$  liegt, ist also  $\varphi'$  von der Größenordnung  $10^3$  bis  $10^4$ . Bei den folgenden Berechnungen wird  $\varphi'=10^3$  gesetzt; die Trennungskurven entsprechen dann der Kurve III in Abb. 3.

# b) Die Trennbarkeit in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad.

Wegen der Analogie von Gleichung (5) und (8) bekommen wir für die absolute Trennbarkeit bei der fraktionierten Fällung

$$\left(\frac{d\vartheta}{dP}\right)_{P=P^*} = \frac{\ln \varphi'}{P^*} \tag{24}$$

und für die relative Trennbarkeit

$$\left(\frac{d\vartheta}{d\ln P}\right)_{P=P^*} = \ln \varphi'.$$
 (25)

Es zeigt sich also, daß auch bei der Fraktionierung durch Fällung die relative Trennbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad nicht abnimmt, so daß dieser Methode hinsichtlich des Molekulargewichtes keine obere Grenze gesetzt ist.

In einer vorangegangenen Arbeit1) wurde gezeigt, daß das Löslichkeitsgleichgewicht bei einigen Stoffen, die aus verzweigten Molekülen bestehen, der Gleichung  $K/c_o = e^{P^m \varepsilon/Rt}$ 

gehorcht, wobei m eine Konstante ist, die zwischen 0.6 und 1 liegt. In diesem Fall bekommen wir für die Trennbarkeiten

nnd

$$\left(\frac{d\vartheta}{dP}\right)_{P=P^{\circ}} = \frac{m \ln \varphi'}{P^{*}}$$

$$\left(\frac{d\vartheta}{d \ln P}\right)_{P=P^{\circ}} = m \ln \varphi'.$$
(24')

Die relative Trennbarkeit ist also auch in diesem Fall vom Molekulargewicht unabhängig. Nur sind die Absolutwerte der Trennbarkeit unter sonst gleichen Bedingungen durch den Faktor m etwas vermindert.

In vielen Fällen nimmt φ' mit wachsender Menge des zugesetzten Fällungsmittels zu. Da man bei der Ausfällung höherer Polymerisationsgrade weniger Fällungsmittel zusetzen muß, ergibt sich dadurch trotz der Gültigkeit von Gleichung (25) eine geringe Abnahme der relativen Fällbarkeit mit wachsendem Polymerisationsgrad. Dieser Effekt ist jedoch zahlenmäßig ziemlich unbedeutend und kann bei praktischen Fällungsversuchen leicht dadurch ausgeglichen werden, daß man aus verdünnteren Lösungen ausfällt, wodurch  $v_2$  im Verhältnis zu  $v_1$ erhöht wird.

#### c) Einfluß der Temperatur.

Beim Übergang von der Fraktionierung durch Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten zur fraktionierten Fällung wurde an Stelle von T

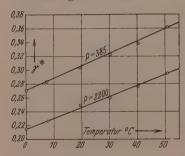


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit (γ\*) für zwei Polystyrole. y\* ist der Gehalt an Methanol, bei dem eben die Ausfällung eintritt.

die Temperaturfunktion t eingeführt. Eine genauere Untersuchung über sie ist a. a. O. 2) durchgeführt worden. Die Einführung dieser Funktion war deshalb notwendig, weil die Fällbarkeit der makromolekularen Stoffe sehr viel stärker von der Temperatur abhängt, als dieses der Fall sein würde, wenn im Exponenten von Gleichung (19)  $P\varepsilon/RT$  stehen würde.

Ein Bild von der Temperaturabhängigkeit der Fällbarkeit gibt Abb. 4. in der als Funktion der Temperatur die Menge des Fällungs-

mittels aufgetragen ist, die gerade zur beginnenden Ausfällung nötig ist3). Man sieht daraus z. B., daß zur Fällung des Polymerisations-

1) G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, loc. eit. 2) G. V. SCHULZ und B. JIRGENSONS, loc. cit. (Sie ist dort mit & bezeichnet.) 3) Die Abbildung ist einer früheren Arbeit (Löslichkeit III) entnommen.

grades 385 bei 0° C dieselbe Methanolmenge notwendig ist, wie bei 38° zur Fällung des Polymerisationsgrades 2200.

Da in der Temperaturfunktion t einige Größen enthalten sind, deren genaue Ermittelung Schwierigkeiten macht, ist es bei der fraktionierten Fällung nicht ohne weiteres möglich,  $\varepsilon$  aus dem Lösungsgleichgewicht auszurechnen. Man behandelt in diesem Fall am besten die Größe  $\varepsilon/Rt$  als Einheit. Sie sei als

$$\varepsilon_t = \varepsilon / R t$$
 (27)

bezeichnet. Das Trennungsverhältnis ist dann nach (23) und (27)

$$\vartheta = \frac{1}{\varphi'} e^{P \, \varepsilon_l},\tag{28}$$

Für die Bedingungen, unter denen die Trennung im Mittel beim Polymerisationsgrad  $P^*$  stattfindet, erhalten wir aus (23) in Analogie zu (16)

 $\varepsilon_t = \frac{\varepsilon}{R^{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln \varphi'}{R^{\frac{1}{2}}}.$  (29)

Bei konstanter Temperatur ist also  $\varepsilon$  um so kleiner zu wählen, je größer der Polymerisationsgrad ist. D. h., je höher der mittlere Polymerisationsgrad des zu trennenden Gemisches ist, um so genauer muß die Konzentration des Fällungsmittels abgestuft werden. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit von  $\varepsilon_t$  ist es übrigens auch möglich, die Fraktionierung bei konstantem Fällungsmittelgehalt durch Variation der Temperatur vorzunehmen.

# d) Die statistische Verteilung der Molekulargewichte in Fraktionen.

Die Molekulargewichtsverteilung in einer Fraktion hängt von der Verteilung im Ausgangsprodukt und den Werten für  $\vartheta$ , die bei der Fraktionierung angewandt wurden, ab. Sei die Verteilungsfunktion des Ausgangsproduktes

$$m_{P(0)} = f(P),$$

so ist die der ersten Fraktion, nach (10a) durch die Gleichung

$$m_{P(1)} = m_{P(0)} \frac{\vartheta}{1 + \vartheta}$$
 (30a)

gegeben. Der in Lösung verbleibende Rest hat dann die Verteilung

$$m_{P(2)} = m_{P(0)} \frac{1}{1+\vartheta}$$
 (30b)

Hierbei ist zu bedenken, daß  $\vartheta$  eine Funktion von P ist, die durch die bei einer bestimmten Fraktionierung konstanten Größen  $\varphi'$ ,  $\varepsilon$  und t in (23) bzw.  $\varphi'$  und  $\varepsilon_t$  in Gleichung (28) festgelegt ist.

Um im folgenden eine anschauliche Darstellung der Zusammensetzung von Fraktionen zu geben, nehmen wir als Verteilung der Ausgangssubstanz die eines Polymerisates an. Ein solches hat, wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen wurde 1), eine Verteilung, die durch folgende Funktion beschrieben wird:

$$m_{P(0)} = -\frac{1}{2} \ln^3 \alpha \alpha^P P^2.$$
 (31)

Hierbei bedeutet  $m_{P(0)}$  die Menge in Gramm vom Polymerisationsgrad P in 1g Ausgangssubstanz (Massenverteilungsfunktion) <sup>2</sup>). Nimmt speziell  $\alpha$  den Wert 0'996 an, so ergibt sich ein Polymerisat mit dem mittleren Polymerisationsgrad 500, das in Abb. 5 dargestellt ist.

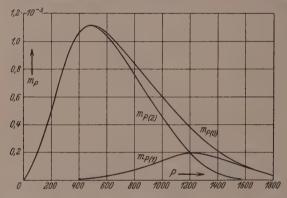


Abb. 5. Verteilungsfunktion eines Polymerisates  $[m_{P(0)}]$  und zweier Fraktionen  $[m_{P(1)}]$  und  $m_{P(2)}]$ , in die es zerlegt ist.

Es ist jetzt angenommen, daß von diesem Polymerisat eine erste Fraktion abgetrennt worden ist, wobei die Fraktionierbedingungen so gewählt sind, daß die Trennung im Mittel bei  $P^*=1200$  stattfindet. Zu diesem Zweck ist  $\varphi'=10^3$  und  $\varepsilon_t=6.91/1200=5.75\cdot10^{-3}$  gesetzt worden [vgl. Gleichung (29)]. Es ist also in diesem Fall

$$\vartheta = 10^{-3} e^{5.75 P \cdot 10^{-3}}$$

Wir setzen diesen Wert für  $\vartheta$  in (30a) ein und ersetzen ferner  $m_{P(0)}$  nach (31) mit  $\alpha = 0.996$ ; dann ergibt sich die mit  $m_{P(1)}$  bezeichnete Kurve in Abb. 5. Setzen wir die entsprechenden Größen in (30b) ein, so erhalten wir die Verteilung für den nach der Abtrennung

<sup>1)</sup> G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47.

<sup>2)</sup> Genaueres über Verteilungsfunktionen ist bei G.V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27, sowie in der nachfolgenden Arbeit zu finden.

der Fraktion 1 übrigbleibenden Rest. Man sieht, daß die beiden Fraktionen durch Maximumkurven dargestellt werden, die sich ziemlich stark überschneiden. Die Fraktionierung ist also keine ideale, in dem oben charakterisierten Sinne, und die beiden Fraktionen sind noch recht uneinheitliche Produkte.

In Abb. 6 ist eine nochmalige Aufteilung der 1. Fraktion dargestellt1). Die Unterfraktionen sind durch die Indices 1, 1 und 1, 2 bezeichnet. Man erhält ihre Verteilungsfunktion durch Multiplikation

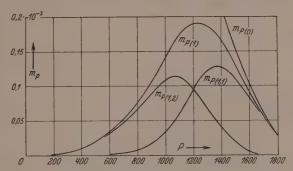


Abb. 6. Weiterfraktionierung der Fraktion 1 aus Abb. 5. (Vergrößerter Maßstab.)

der Verteilungsfunktion der Fraktion 1 mit den Trennungsfaktoren, die der neuen Fraktionierung entsprechen. Es ist also

$$m_{P(1,1)} = m_{P(0)} \left( \frac{\vartheta}{1+\vartheta} \right) \left( \frac{\vartheta'}{1+\vartheta'} \right)$$
 (32 a)

und

$$m_{P(1,2)} = m_{P(0)} \left( \frac{\vartheta}{1+\vartheta} \right) \left( \frac{1}{1+\vartheta'} \right),$$
 (32b)

wobei d' das bei der zweiten Fraktionierung angewandte Trennungsverhältnis ist. So kann man durch fortlaufende Multiplikation mit den Faktoren  $\vartheta/(1+\vartheta)$  und  $1/(1+\vartheta)$  die Verteilungsfunktionen von Fraktionen immer höherer Ordnung erhalten. Bei der in der Abb. 6 dargestellten Unterteilung der Fraktion 1 wurden für  $\varphi'$  und  $\varepsilon$ , die gleichen Werte benutzt, wie bei der Abtrennung der Fraktion 1.

Man erkennt aus den obigen Ausführungen, daß die Weiterfraktionierung von Fraktionen beliebig oft fortgesetzt werden kann. Für die Verteilungsfunktionen erhält man dann Produktausdrücke der in (32) dargestellten Art, bei denen die Anzahl der Faktoren, die hinter

<sup>1)</sup> Praktisch geht man dabei so vor, daß man die Fraktion wieder auflöst und dann einen Teil von ihr ausfällt.

der Verteilung für das Ausgangsprodukt  $m_{P(0)}$  stehen, gleich der Anzahl der Einzeltrennungen ist, durch die die Fraktion entstanden ist. Es zeigt sich übrigens, daß die Verteilung im Ausgangsprodukt auf die allgemeine Gestalt der Verteilungsfunktionen von Fraktionen nur geringen Einfluß hat.

# e) Zunehmende Einheitlichkeit bei fortgesetzter Fraktionierung.

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der Frage, in welcher Weise bei fortgesetzter Fraktionierung die Einheitlichkeit der Fraktionen zunimmt. Da die Ausdrücke (32) besonders bei höheren Fraktionierungsgraden unbequem zu handhaben sind, wollen wir uns hierbei eines halbgraphischen Verfahrens bedienen, indem wir die punktweise ausgerechneten Verteilungskurven der Abb. 5, 6 usw. auswerten. Wie man sieht, ähnelt die Verteilung in Fraktionen stark Gaussschen Fehlerkurven, von denen sie sich fast nur durch ihre nicht vollkommene Symmetrie unterscheiden. Wir wollen daher im folgenden Gausssche Kurven den Betrachtungen zugrunde legen.

Zur quantitativen Erfassung der Uneinheitlichkeit muß man von den bisher dargestellten Massenverteilungsfunktionen zu den Häufigkeitsverteilungsfunktionen übergehen. Diese gehen aus jenen durch Division durch P hervor. Die Häufigkeitsverteilungsfunktion

$$n_P = h(P) \tag{33}$$

gibt an, wieviel Mole  $n_P$  vom Polymerisationsgrad P in 1 Grundmol des Gemisches enthalten sind 1). Sie hängt mit der Massenverteilungsfunktion nach der Gleichung

$$n_P = m_P/P \tag{34}$$

zusammen.

In Abb. 7 sind die Häufigkeitsverteilungen für die vorangehend beschriebenen Fraktionen dargestellt. Sie sind aus Abb. 6 durch Division mit P erhalten worden. Es liegen hier wieder Kurven vor, die näherungsweise durch Gausssche Fehlerkurven wiedergegeben werden können. Für sie gilt der Ausdruck<sup>2</sup>)

$$h(P) = h_{\text{max}} e^{-\pi q^2 (P - P_{\text{max}})^2},$$
 (35)

worin  $h_{\max}$  die Häufigkeit und  $P_{\max}$  der Polymerisationsgrad am Maximum sind. Ferner ist  $q=P_{\max}h_{\max}$ .

<sup>1)</sup> Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27; sowie die nachfolgende Arbeit. Die hier verwendeten Verteilungsfunktionen sind auf ein Grundmol der Ausgangssubstanz bezogen. Das ist jedoch für die folgenden Rechnungen ohne Belang.

2) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 27.

Als Maß der Uneinheitlichkeit wurde früher¹) der Ausdruck

$$U = \frac{P_{\eta}}{P} - 1 \tag{36}$$

vorgeschlagen, wobei P der mittlere Polymerisationsgrad und  $P_{\eta}$  der viscosimetrisch ermittelte Durchschnittspolymerisationsgrad ist, der um so stärker von  $\overline{P}$  abweicht, je uneinheitlicher der Stoff ist <sup>2</sup>). Wie a. a. O. <sup>3</sup>) gezeigt wurde, ist bei GAUSSschen Verteilungen

$$\frac{P_{\eta}}{P} = 1 + \frac{1}{2\pi (q P_{\max})^2}.$$

Die Uneinheitlichkeit ist dann

$$U = \frac{1}{2\pi (q P_{\text{max}})^2} \,. \tag{37}$$

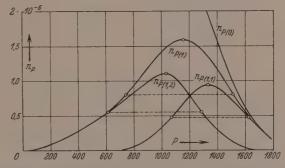


Abb. 7. Häufigkeitsverteilungsfunktionen der in Abb. 6 dargestellten Fraktionen. Die Kreise geben die Stellen an, an denen die Funktionen den Wert  $h_{\max}$  und  $\frac{1}{2}h_{\max}$  annehmen. Die punktierten Linien bezeichnen die Halbwertsbreiten.

Es ist vorteilhaft, Gleichung (37) noch in der Weise umzuformen, daß an Stelle von q die Halbwertsbreite eingeführt wird. Bezeichnen wir den Polymerisationsgrad, bei dem h den Wert  $h_{\rm max}/2$  hat, mit  $P_{1/2}$  so erhalten wir aus (35)

$$\begin{split} \ln h_{\rm max} - \ln \left( h_{\rm max}/2 \right) &= \ln 2 = \pi \, q^2 \, (P_{1/_2} - P_{\rm max})^2 \,, \\ q^2 &= \frac{\ln 2}{\pi (P_{1/_2} - P_{\rm max})^2} \,. \end{split}$$

Setzen wir diesen Wert in (37) ein, so ergibt sich

$$U = \frac{1}{2 \ln 2} \left( \frac{P_{\text{max}} - P_{1/2}}{P_{\text{max}}} \right)^2 = 0.724 \left( \frac{P_{\text{max}} - P_{1/2}}{P_{\text{max}}} \right)^2, \tag{38}$$

G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 43.
 W. Kern, Berdtsch. chem. Ges. 68 (1935) 1439.
 E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. physic. Chem. 39 (1935) 153.
 G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 393; 32 (1936) 27.
 G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 41 (1939) 466.

ist die Kurve nicht ganz symmetrisch, so verwendet man an Stelle von  $P_{\max}-P_{1_{1_2}}$  zweckmäßig die halbe Differenz der rechts und links vom Maximum erhaltenen Werte von  $P_{1/2}$ .

In den Verteilungskurven der Abb. 7 sind die Werte von  $h_{\rm max}$  und  $h_{\rm max}/2$  durch Punkte markiert. Eine Auswertung nach (38) ergibt für die Fraktion 1:  $U_1=0.081$ , für die Fraktion 1,1:  $U_{1,1}=0.035$  und für die Fraktion 1,2:  $U_{1,2}=0.071$ . Die Uneinheitlichkeit des Ausgangsproduktes war 0.51). Man sieht hieraus, daß bei fortlaufender Fraktionierung die Uneinheitlichkeit zuerst sehr rasch, dann langsamer abnimmt. Zu völlig einheitlichen Produkten würde man auf diesem Wege allerdings nur durch einen unendlich oft fortgesetzten Prozeß der beschriebenen Art gelangen.

In der nachfolgenden Arbeit, die die Ermittelung von Verteilungsfunktionen durch quantitative Fraktionierung behandelt, werden noch weitere Berechnungen von Fraktionierungen durchgeführt werden.

# IV. Zusammenstellung der für die Fraktionierung wichtigen Größen.

Betrachten wir zunächst den Faktor  $\varphi'$  in Gleichung (23) bzw. (28). Fraktioniert man ein Gemisch durch Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten, so kann man deren Volumverhältnis willkürlich abstufen 2). Bei der Fraktionierung durch Ausfällung hingegen stellt sich  $\varphi'$  von selbst ein, und zwar hängt es von den Konzentrationen des gelösten Stoffes und des Fällungsmittels ab. Versuche ergaben nun, daß das Volumen des Bodenkörpers (bzw. sein Quellungszustand) unter sonst gleichen Bedingungen nur sehr wenig von der Konzentration des gelösten Stoffes abhängt. Daher wird  $\varphi'$  um so größer, je größer das Volumen. bzw. je geringer die Konzentration der Ausgangslösung ist. Es erweist sich als vorteilhaft, mit der Konzentration des zu fraktionierenden Stoffes nicht über 2 % zu gehen, und in schwierigen Fällen aus Lösungen sehr viel geringerer Konzentration auszufällen.

Die anderen für die Fraktionierung wichtigen Faktoren sind in der Größe  $\epsilon_t = \epsilon/Rt = f(\gamma, T)$  (39)

zusammengefaßt [vgl. auch Gleichung (28)]. Hierbei ist es gleichgültig, ob wir  $\varepsilon_t$  durch Variation der Fällungsmittelkonzentration oder der Temperatur beeinflussen.

<sup>1)</sup> G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Vgl. die Fraktionierversuche von G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. 155 (1940) 115.

Die chemische Natur des Lösungs- und Fällungsmittels hat auf die Trennbarkeit in erster Linie nur insofern Einfluß, als von ihr die Funktion  $f(\gamma)$  in (2) bzw. die Konstanten A und B in (3) abhängen. Hat man auf Grund der Funktion (2) oder (3) einen geeigneten  $\varepsilon_t$ -Wert hergestellt, so tritt bei allen Lösungs- und Fällungsmitteln der gleiche Fraktioniereffekt ein. Der Einfluß von Lösungs- und Fällungsmitteln auf den Faktor  $\varphi$  scheint gering zu sein 1). Außerhalb dieser Effekte wird die Fraktionierbarkeit nicht davon berührt, welches Lösungsmittel bzw. Fällungsmittel man verwendet.

Aus äußeren Gründen ist jedoch die Wahl des Lösungs- und Fällungsmittels nicht gleichgültig. Um ein gutes Absetzen des Niederschlages zu erzielen, ist es zweckmäßig, Flüssigkeiten mit einem möglichst niedrigen spezifischen Gewicht zu verwenden. Ferner ist es günstig, wenn der Brechungsindex des zu fraktionierenden Stoffes von dem des Lösungsmittel—Fällungsmittel-Gemisches recht stark abweicht, da man dann besser den Punkt erkennen kann, an dem die Ausfällung beginnt.

Besonders wichtig erscheint mir der Nachweis, daß die relative Trennbarkeit unabhängig vom Molekulargewicht ist. Daraus ergibt sich, daß der Möglichkeit, polymolekulare Gemische in Fraktionen zu zerlegen, hinsichtlich des Molekulargewichtes keine obere Grenze gesetzt ist. Hierbei darf allerdings nicht übersehen werden, daß gewisse äußere Schwierigkeiten zunehmen, wenn das mittlere Molekulargewicht des Gemisches sehr groß wird. Das liegt daran, daß die Größe  $\varepsilon_t$  wegen (29) sehr kleine Werte annimmt, wenn der Polymerisationsgrad  $P^*$ , bei dem im Mittel die Trennung stattfindet, sehr groß wird. In solchen Fällen ergibt sich daher die Notwendigkeit, die Fällungsmittelkonzentration sehr sorgfältig abzustufen und die Temperatur sehr genau konstant zu halten. Die Einhaltung dieser Bedingungen bereitet jedoch keine Schwierigkeit. Sie darf allerdings nicht vernachlässigt werden, wenn man befriedigende Ergebnisse erzielen will.

Wendet man in der eingangs beschriebenen Weise an Stelle einer fraktionierten Fällung eine fraktionierte Lösung an, so hat man es mit den gleichen Verteilungsgleichgewichten zu tun. Allerdings sind bei dieser Methode die Bedingungen für eine gute Einstellung des Gleichgewichtes weniger günstig als bei der Fällungsmethode. Bei letzterer geht die Abscheidung in der Form vor sich, daß zu-

¹) Eine genauere Untersuchung über die Abhängigkeit des Faktors  $\varphi'$  vom Lösungs- und Fällungsmittel ist geplant.

nächst in sehr großer Zahl mikroskopisch kleine Tröpfchen entstehen, die dann allmählich (nach Stunden oder Tagen) zusammenfließen. Durch die hierbei auftretende außerordentlich große Grenzfläche sind ausgezeichnete Bedingungen dafür gegeben, daß sich die Moleküle zwischen den beiden Phasen leicht austauschen, so daß die endgültige Verteilung genau dem berechneten Gleichgewicht entspricht. Bei der Lösungsmethode sind jedoch die Austauschbedingungen sehr viel ungünstiger, so daß man sehr oft die berechneten Gleichgewichte nicht oder erst nach sehr langen Zeiten erreichen wird.

Es sei noch bemerkt, daß in einigen, jedoch wenigen Fällen die Ausfällung in der Form der Neubildung einer festen (kristallisierten?) Phase vor sich geht. Wenn dieses eintritt, ist eine Fraktionierung der Substanz außerordentlich erschwert. Das liegt einerseits daran, daß die Austauschbedingungen zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit sehr viel schlechter sind als zwischen zwei Flüssigkeiten, und ferner daran, daß in solchen Fällen erhebliche Überschreitungserscheinungen auftreten, die ein genaues Abstufen der Fällungsmittelmenge schwierig machen<sup>1</sup>).

Zum Schluß möchte ich noch einmal darauf hinweisen, daß die hier gegebenen Berechnungen auf einer breiten experimentellen Grundlage beruhen. Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht, die in den Gleichungen (19), (23) und (28) formuliert wurde, ist an einer großen Anzahl von Systemen bestätigt worden <sup>2</sup>). Ferner wurde von Signer und Gross <sup>3</sup>) durch Messungen mit der Ultrazentrifuge gezeigt, daß die Molekulargewichtsverteilung fraktionierter Produkte durch Maximumkurven dargestellt werden kann, deren Halbwertsbreite in den Bereich der hier berechneten Kurven hineinfällt. Die allgemeineren Gesetzmäßigkeiten wie z. B. die Unabhängigkeit der relativen Trennbarkeit vom Molekulargewicht entsprechen den Erfahrungen, die an zahlreichen Beispielen im Freiburger Laboratorium gemacht werden konnten, und die es ermöglichten, die Fraktionierung durch Fällung zu einer auch für quantitative Zwecke verwendbaren Methode auszubauen <sup>4</sup>).

G. V. Schulz und E. Nordt, J. prakt. Chem. 155 (1940) 115.
 G. V. Schulz und B. Jirgensons, Löslichkeit VIII.
 R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta 17 (1934) 726.
 G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379; 32 (1936) 27.
 G. V. Schulz und A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 47.
 E. Husemann, J. prakt. Chem. 155 (1940) 13.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des chemischen Universitätslaboratoriums.

# Die Ableitung des Begriffes "Flüssigkeit mit fixierter Struktur" aus einer Betrachtung über die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten.

Von

#### Kurt Ueberreiter.

(Eingegangen am 6. 3. 40.)

Die in einer vorangehenden Arbeit entwickelten Anschauungen über die Vorgänge beim Einfrieren einer Flüssigkeit werden überprüft.

Es wird eine Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion zuerst bei normalen Flüssigkeiten vorgenommen; es ergibt sich ein Ausdruck für die Gesamtentropie:

 $S = S_{\rm Temperatur} + S_{\rm Lage+Orientierung} + S_{\rm Schwingung}.$ 

Die Bedeutung der einzelnen Summanden wird diskutiert, und das Glied  $S_{L0}$  als der beim Einfrieren festgelegte Anteil erkannt. Die bei eingefrorenen Flüssigkeiten am absoluten Nullpunkt noch vorhandenen Entropierestbeträge sind Anteile des Gliedes  $S_{L0}$ .

Die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei hochpolymeren Substanzen ergibt einen Ausdruck für die gesamte Entropie:

$$S = S_{\rm Schwing.} + S_{LO}^{\rm Mikro} + S_{\rm Temp.}^{\rm Mikro} + S_{LO}^{\rm Makro} + S_{\rm Temp.}^{\rm Makro},$$

welcher sich bei Makrostrukturen mit großer Gliederzahl n zu folgender Beziehung vereinfacht:  $S = S_{\rm Schwing.} + S_{LO}^{\rm Mikro} + S_{\rm Temp.}^{\rm Mikro}.$ 

Eine Erörterung über diese Beziehung erbringt die Übereinstimmung mit der in der vorigen Arbeit vertretenen Auffassung, daß die Lage des Einfriergebietes bei hochpolymeren Stoffen von der Beweglichkeit der Mikrobestandteile ihrer Makrostruktur abhängt.

Das sprunghafte Ansteigen der Einfriertemperatur bis zum schließlichen Konstantbleiben bei hohen Molekulargewichten wird auf die starke Abnahme der Zahl der frei bewegbaren en d $\sin$ dig en Mikroglieder der Makrostruktur mit wachsender Gliederzahl nerklärt.

Die Ursache für das Auftreten eines Knickes auf der Volumen/Temperatur-Kurve beim Einfriergebiet der Flüssigkeiten wird in anschaulicher Weise erörtert.

#### 1. Einleitung.

In einer vorangehenden Arbeit<sup>1</sup>) wurden neue Gedankengänge über die Einfriererscheinungen bei Flüssigkeiten aufgestellt, wobei

<sup>1)</sup> K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 361.

das Festliegen von Entropiebeträgen im Einfriergebiet als ein mit dem Einfrieren eng verknüpfter Vorgang geschildert wurde. Andere Versuche, welche den besonderen Unterschied zwischen einer normalen Flüssigkeit und einem polymeren Kunstharz aufzeigen sollten, führten zu dem Begriff "Flüssigkeit mit fixierter Struktur", der es gestattet, alle neu hinzukommenden, die Hochpolymeren kennzeichnenden Eigenschaften mühelos zu erklären.

Eine erneute Durchsicht dieses Problems ergab die Möglichkeit, die neuen Begriffe aus bekannten Beziehungen abzuleiten, worüber kurz berichtet werden soll.

# 2. Das Einfrieren normaler Flüssigkeiten.

Das Einfrieren von Flüssigkeiten¹) bei genügender Unterkühlung unter Vermeidung von Kristallisation wird durch starkes Ansteigen der Relaxationszeit der Struktur in einem von der Molekülkonstitution bestimmten Temperaturbereich, dem Einfriergebiet, verursacht. Wenn die Abkühlungsgeschwindigkeit die durch die Relaxationszeit bedingte Geschwindigkeit überschreitet, dann wird im Einfrierbereich die Flüssigkeit in einer Struktur eingefroren, die unstabil und von der Geschwindigkeit der Abkühlung abhängig ist. Da die Energie und die Entropie unter anderem von der gegenseitigen Orientierung der Moleküle abhängen, bedeutet dies, daß gewisse Anteile der Energie und der Entropie im Einfriergebiet bei Werten festgelegt werden, die über ihrem Gleichgewichtswert liegen, was wiederum zu Nachwirkungserscheinungen Anlaß gibt.

# 3. Flüssigkeit mit einer Makrostruktur.

Wenn die monomeren Einzelglieder einer polymerisier- oder kondensierbaren Flüssigkeit zu Ketten oder Netzen verbunden werden, dann entsteht eine Flüssigkeit, deren Struktur fixiert worden ist, und deren neue Makrostruktur der Träger der besonderen die Hochpolymeren auszeichnenden Merkmale ist. In der früheren Arbeit wurde außerdem die Auffassung vertreten, daß in einer hochpolymeren fixierten Flüssigkeit die Lage des Einfriergebietes von der Gelenkigkeit der Mikrobestandteile der Makromoleküle bestimmt wird, je nachdem die Gelenke der Einzelglieder beweglich, halbstarr oder steif sind.

<sup>1)</sup> E. JENCKEL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 796.

# 4. Die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei normalen Flüssigkeiten.

Die Prüfung der Richtigkeit dieser Vorstellungen hat an das oben über das Festlegen von Energie- und Entropieanteilen im Einfriergebiet gesagte anzuknüpfen und ergibt sich unmittelbar aus den üblichen Anschauungen über den flüssigen Zustand.

Zu diesem Zwecke müssen die thermodynamischen Zustandsgrößen wie die Energie U, die Entropie S usw. in verschiedene Anteile zerlegt werden und zwar sollen zuerst die Verhältnisse bei normalen Flüssigkeiten besprochen werden.

Für diese ergibt sich die Zerlegung:

- 1. Die Anteile  $U_{\rm Schwing}$ ,  $S_{\rm Schwing}$ , die von den inneren Koordinaten der Moleküle, d. h. insbesondere von den Schwingungen der Molekülbestandteile gegeneinander abhängen.
- 2. Diejenigen Anteile der thermodynamischen Funktion, die von der Bewegung der Moleküle als Ganzes abhängen; es sind das diejenigen Bewegungen, die beim Gaszustand die Translation und Rotation der Moleküle darstellen und die beim flüssigen Zustand zu einer schwingungsähnlichen Bewegung um gewisse mittlere Lagen und Orientierungen entartet sind ( $U_{LO}$  und  $S_{LO}$ ).

Im Falle der Flüssigkeiten können wir daher weiter unterteilen in:

- a) Die Anteile  $U_{LO}$ ,  $S_{LO}$  der Zustandsfunktion, die von gewissen Parametern abhängen, welche die mittlere gegenseitige Lage und Orientierung der Moleküle bedingen.
- b) Die Anteile  $U_{\rm Temp.}$ ,  $S_{\rm Temp.}$ , die sich auf die schwingungsähnlichen Temperaturbewegungen der Moleküle um diese mittleren Lagen und Orientierungen beziehen.

Der Ausdruck für die Gesamtentropie lautet demnach beispielsweise:  $S = S_{\rm Temp.} + S_{LO} + S_{\rm Schwing.}.$ 

# 5. Diskussion über den beim Einfrieren festgelegten Anteil.

Die einer gegebenen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtswerte der verschiedenen Anteile der thermodynamischen Größen ergeben sich aus der Bedingung, daß jeweils der betreffende Anteil der freien Energie F=U-TS seinen kleinsten Wert annimmt. Die Amplituden der unter 1 und 2b beschriebenen Schwingungen oder schwingungsähnlichen Bewegungen stellen sich stets momentan auf

den betreffenden Gleichgewichtswert ein; anders steht es mit den unter 2a erwähnten Parametern der mittleren Lage und Anordnung der Moleküle, die in erster Linie das beschreiben, was man als Struktur der Flüssigkeit zu bezeichnen pflegt. Für diese Parameter und die von ihnen abhängigen Anteile  $U_{L0},\,S_{L0}$  existieren Relaxationszeiten, d. h. diese Parameter stellen sich nicht momentan auf ihren Gleichgewichtswert ein, sondern nähern sich diesem erst allmählich, wozu also eine gewisse Zeit notwendig ist. Das starke Anwachsen dieser Relaxationszeiten im Einfriergebiet hat das Festlegen der strukturabhängigen Anteile  $U_{L0},\,S_{L0}$  zur Folge und zwar setzt dieses Festlegen jeweils bei derjenigen Temperatur ein, bei der die durch die Relaxationszeit bedingte Änderungsgeschwindigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit übertroffen wird; unterhalb dieser Temperatur ändern sich die Anteile  $U_{L0},\,S_{L0}$  nicht mehr oder nur sehr langsam.

Die Anteile  $S_{\text{Temp.}}$  und  $S_{\text{Schwing.}}$  sind auch im kristallinen Zustand vorhanden, während der Entropieanteil  $S_{LO}$  im Flüssigkeitsgebiet endlich, dagegen im kristallinen Zustand gering wird und sich dem Wert 0 nähert.

Als Ergebnis der bisherigen Überlegungen ist also zu folgern, daß bei Zerlegung der Entropie in drei Anteile derjenige Anteil, welcher über die Lage und Orientierung der Moleküle und damit die Struktur aussagt, das Glied  $U_{L0},\ S_{L0}$ , im Einfriergebiet der Flüssigkeit in verschieden hohen Beträgen "eingefroren wird". Infolge der unterhalb des Einfriergebietes außerordentlich hohen Relaxationszeiten wird die Einstellung des Gleichgewichtswertes des Gliedes  $S_{L0}$  sehr erschwert, wenn nicht unmöglich.

# 6. Zur Frage der Nullpunktsentropie bei eingefrorenen Flüssigkeiten.

Die gesamte Entropie S müßte eigentlich am absoluten Nullpunkt sich dem Wert 0 nähern, wie aber F. Simon und F. Lange 1) feststellten, ist das bei eingefrorenen Flüssigkeiten z. B. bei glasigem Glycerin nicht der Fall; die genannten Autoren fanden vielmehr einen endlichen Wert für die Nullpunktsentropie. Diese Feststellung erscheint nach dem soeben Gesagten verständlich, das Glied  $S_{LO}$  ist für diese noch vorhandenen Entropieanteile verantwortlich. Der am Nullpunkt verbleibende Entropierestbetrag  $S_{LO}^0$  ist dann einerseits

<sup>1)</sup> F. Simon und F. Lange, Z. Physik 38 (1926) 227.

von der Geschwindigkeit der Abkühlung im Einfriergebiet abhängig und andererseits von der Dauer der Lagerung, die seit dem Einfrieren verstrichen ist, da theoretisch nach unendlich langer Wartezeit entsprechend der am absoluten Nullpunkt außerordentlich angewachsenen Relaxationszeit auch das Glied  $\mathcal{S}^0_{LO}$  verschwinden müßte.

# 7. Die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei "Flüssigkeiten mit fixierter Struktur".

Um die Besonderheiten bei Flüssigkeiten mit fixierter Struktur zu erfassen, ist noch eine weitergehende Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktionen zweckmäßig, und zwar sollen die von der Wärmebewegung und der mittleren gegenseitigen Lage und Orientierung der einzelnen Kettenglieder gegeneinander abhängigen Anteile der Zustandsfunktionen von den auf die inneren Koordinaten bezogenen (Schwingungs-)Anteilen abgespalten werden, so daß die letzteren sich allein auf die gegenseitigen Schwingungen der Atome innerhalb der einzelnen Kettenglieder beziehen.

Es ergibt sich die folgende Zerlegung¹):

1. Die auf die inneren Freiheitsgrade der einzelnen Kettenglieder bezogenen Anteile  $U_{\rm Schwing}$ ,  $S_{\rm Schwing}$ .

2. Diejenigen Anteile, die sich auf die gegenseitige Bewegung der Kettenglieder und zwar

a)  $U_{LO}^{
m Mikro},\,S_{LO}^{
m Mikro},$  die sich auf deren mittleren gegenseitigen Lagen und Orientierungen und

b)  $U_{\rm Temp.}^{\rm Mikro}$ ,  $S_{\rm Temp.}^{\rm Mikro}$ , die sich auf die Wärmebewegung um diese mittleren Lagen beziehen.

3. Die auf mittlere Lage und Orientierung, bzw. die Wärmebewegung der Moleküle als Ganzes bezogenen Anteile:

a)  $U_{LO}^{\text{Makro}}$ ,  $S_{LO}^{\text{Makro}}$  und

b)  $U_{\text{Temp.}}^{\text{Makro}}$ ,  $S_{\text{Temp.}}^{\text{Makro}}$ .

Der Ausdruck z. B. für die gesamte Entropie lautet demnach:

$$S = S_{\rm Schwing.} + S_{LO}^{\rm Mikro} + S_{\rm Temp.}^{\rm Mikro} + S_{LO}^{\rm Makro} + S_{\rm Temp.}^{\rm Makro}.$$

Die Anteile  $S_{LO}^{\rm Makro}$  und  $S_{\rm Temp.}^{\rm Makro}$  werden bei Makrostrukturen mit großer Gliederzahl n sehr klein und können daher vernachlässigt werden. In diesem Falle vereinfacht sich der Ausdruck für die gesamte Entropie zu:  $S = S_{\rm Schwing.} + S_{LO}^{\rm Mikro} + S_{\rm Temp.}^{\rm Mikro}.$ 

 $^{\rm 1})$  Eine ähnliche Zerlegung nimmt Huggins in J. physic. Chem. 43 (1939) 1083 vor.

# 8. Diskussion über die beim Einfrieren festgelegten Anteile.

Eine Wiederholung der im Abschnitt 5 durchgeführten Betrachtungen über diejenigen Anteile der Zustandsfunktion, welche im Einfriergebiet festgelegt werden, gestaltet sich sehr einfach. Die Glieder  $U_{L0}^{\rm Mikro}$ ,  $S_{L0}^{\rm Mikro}$  sind bei großem n allein dafür in Anspruch zu nehmen. Der Anteil  $S_{L0}^{\rm Mikro}$  verkörpert aber den Spielraum der möglichen Lagen und Orientierungen, welcher den Einzelgliedern, d. h. den Mikrobestandteilen der Makrostruktur des hochpolymeren Stoffes zukommt.

Nehmen  $U_{LO}^{\rm Mikro}$ -,  $S_{LO}^{\rm Mikro}$ -Werte an, die keiner stabilen Gleichgewichtslage entsprechen, also bei schnellem Abkühlen über das Einfriergebiet hinweg, dann liegt der gleiche schon bei den normalen Flüssigkeiten festgestellte Befund vor; Nachwirkungserscheinungen werden die Folge sein. Das Einfrieren wird in dem Gebiet erfolgen, in welchem die Relaxationszeit des Bewegungsmechanismus von gleicher Größenordnung wird wie die Abkühlungszeit.

Bei polymeren Stoffen besitzen die einzelnen Kettenglieder eine wesentlich geringere Beweglichkeit gegeneinander, als die Moleküle der entsprechenden monomeren Substanz, was in der Bezeichnung "Flüssigkeit mit fixierter Struktur" für die ersteren zum Ausdruck gebracht wird. Diese Verringerung der Beweglichkeit geht Hand in Hand mit einer Vergrößerung der Relaxationszeiten, es ist daher verständlich, daß durch Polymerisation oder Kondensation das Einfriergebiet, d. h. der Temperaturbereich, in welchem die Relaxationszeiten mit den Abkühlungszeiten vergleichbar werden, zu höheren Temperaturen verschoben wird.

# 9. Abhängigkeit der Lage des Einfriergebietes von der Kettenlänge 1).

Den endständigen Kettengliedern der Makromoleküle kommt eine größere Beweglichkeit zu als den Kettengliedern im Inneren einer Kette oder eines Netzes; bei niedrigen Polymerisations- oder Kondensationsgraden, d. h. bei niedriger Anzahl n der Kettenglieder des einzelnen Makromoleküls ist die Anzahl der endständigen Kettenglieder noch vergleichbar mit der Gesamtzahl der Einzelglieder. In diesem Falle hat daher eine Erhöhung des Polymerisations- oder Kondensationsgrades noch eine merkliche Verringerung der gesamten

<sup>1)</sup> Die Anregung zu dieser Auffassung verdankt Verfasser Herrn Dr. G. Molière.

Beweglichkeit und damit eine Erhöhung der Relaxationszeiten und Verschiebung des Einfriergebietes zu höheren Temperaturen zur Folge. Ist jedoch die Anzahl n der Einzelglieder groß genug, so ist die Anzahl der endständigen Kettenglieder gegenüber deren Gesamtzahl zu vernachlässigen, eine weitere Erhöhung des Polymerisations- oder Kondensationsgrades hat dann auf die Lage des Einfriergebietes keinen Einfluß mehr. Der experimentelle Befund über das anfängliche rasche Ansteigen und anschließende Konstantbleiben der Einfriertemperatur mit steigendem Molekulargewicht ist damit zwanglos erklärt.

### 10. Der Einfluß der Einfriervorgänge auf das Volumen.

Die Lage des Einfriergebietes wird experimentell am bequemsten durch Volumen/Temperaturmessungen bestimmt. Es ergeben sich zwei Bereiche mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten, die durch ein Übergangsgebiet — das Einfriergebiet — voneinander getrennt sind. Als Einfriertemperatur wird am zweckmäßigsten der Schnittpunkt der beiden Ausdehnungsgeraden oberhalb und unterhalb des Einfriergebietes gewählt.

Der Zusammenhang solcher Messungen mit dem soeben dargelegten ergibt sich aus der Bemerkung, daß das Volumen einerseits von der mittleren Lage und Orientierung der Moleküle, andererseits von der Schwingungsweite der Wärmebewegung um diese mittleren Lagen abhängt. Der Einfluß der Schwingungsweite auf das Volumen ist allein vorhanden einerseits beim festen Zustand, wo die mittlere Lage und Orientierung der Moleküle der größtmöglichen Ordnung entspricht, und andererseits bei Flüssigkeiten unterhalb des Einfriergebietes, wo die Anordnung der Moleküle in einem mehr oder minder ungeordneten unstabilen Zustand eingefroren ist. Dieser Abhängigkeit des Volumens von der Schwingungsweite der Wärmebewegung überlagert sich bei Flüssigkeiten oberhalb des Einfriergebietes die Abhängigkeit von den Parametern der gegenseitigen Lage und Orientierung. Der letzte Einfluß beruht darauf, daß die bei höheren Temperaturen stabilen Molekülanordnungen, denen größere Anteile der potentiellen Energie und der Entropie zukommen, einem höheren Grad von Unordnung entsprechen und daher sperriger sind, d. h. ein größeres Volumen beanspruchen, als die bei tieferen Temperaturen stabilen, mehr geordneten Lagen und Orientierungen der Moleküle. Oberhalb des Einfriergebietes, wo beide geschilderten Einflüsse zusammenwirken, kommt daher den Flüssigkeiten ein größerer Ausdeh164 K. Ueberreiter, Die Ableitung des Begriffes "Flüssigkeit mit fixierter Struktur".

nungskoeffizient zu, als unterhalb desselben, wo der Ausdehnungskoeffizient allein durch die mittlere temperaturveränderliche Schwingungsweite der Wärmebewegung bedingt ist.

#### 11. Schluß.

Die bei normalen Flüssigkeiten frei beweglichen Moleküle werden bei Flüssigkeiten mit fixierter Struktur durch die Mikrobestandteile der Makrostruktur ersetzt; durch ihre mehr oder minder bewegungsfähige Verknüpfung wird die Lage des Einfriergebietes im Vergleich zum Monomeren zu höheren Temperaturen verschoben. Nach Ausbildung einer gewissen Makromolekülgröße ist dann die Lage des Einfriergebietes konstant. Ein Vergleich der Einfriergebiete der verschiedenen hochpolymeren Substanzen ergibt dann qualitative Hinweise über die Bewegungsfähigkeit der Mikrobestandteile, die wie das Experiment zeigte, bei kautschukähnlichen Polymeren besonders hoch gefunden wird.

Herrn Professor P. A. Thiessen danke ich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. G. Molière für seine Bemühungen um eine kritische Durchsicht.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie. März 1940.

#### Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 115: Rotationsisomerie 1) VIII (Vinyl-, Acetylund Isopropenyl-, Allylderivate).

Von

#### L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch.

(209. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 40.)

Es werden die Raman-Spektren von Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyljodid (alle drei bisher noch nicht bearbeitet) mitgeteilt, ferner Wiederholungsmessungen an asymmetrischem Dimethyläthylen, Acetylchlorid und -bromid, Isopropenylchlorid und -bromid; endlich werden durch Zusammenfassung aller vorliegender verwendbarer Messungen für Aceton, Allylalkohol, Allylchlorid und -bromid die wahrscheinlichsten Spektren abgeleitet. Gestützt auf dieses experimentelle Material gelingt es die Analyse der Spektren der Vinyl-  $(H_2C: CH \cdot X)$ , Acetyl-  $\binom{H_3C}{X}C:O$ ,

gelingt es die Analyse der Spektren der Vinyl-  $(H_2C:CH\cdot X)$ , Acetyl-  $\binom{H_3C}{X}C:O$ , Isopropenyl-  $\binom{H_3C}{X}C:CH_2$  und Allylderivate  $(X\cdot H_2C\cdot HC:CH_2)$  durchzuführen und zu zeigen, daß die Unstarrheit der Kette der Allylderivate zu mindestens zwei koexistierenden Raumformen im flüssigen Zustand Veranlassung gibt.

In Mitteilung 113 ²) und 114 ³) wurde das spektrale Verhalten der n- und i-Propylderivate verglichen, das sind gesättigte, unsymmetrische, isomere Viererketten, von denen die letztere starr, die erstere beweglich ist. Für die vorliegende Mitteilung war geplant, in gleicher Weise die analogen ungesättigten Ketten, das sind die isomeren Allyl- und Isopropenylderivate zu bearbeiten. Zu diesem Zwecke wurden zunächst für die Allylderivate durch Zusammenziehen aller vorhandener brauchbarer Messungen die "wahrscheinlichsten" Spektren abgeleitet und bezüglich der Propenylderivate das  $\beta$ -Jodpropylen neu aufgenommen und die Beobachtungen an  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brompropylen, sowie an asymmetrischem Dimethyläthylen wiederholt und verbessert; auch Polarisationsmessungen an Dimethyläthylen und  $\beta$ -Chlorpropylen wurden durchgeführt.

<sup>1) 8.</sup> Mitteilung zu der bisher mit "freie Drehbarkeit" betitelten Reihe.

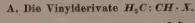
<sup>2)</sup> G. Radinger und H. Wittek, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 329.

<sup>3)</sup> J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 341.

Als sich aber schon beim Versuch, die einfacheren Spektren der starren Gebilde zu deuten, Schwierigkeiten ergaben, mußte das Programm der Arbeit erweitert und das spektrale Verhalten einerseits der nächst niederen Homologen, das ist der Vinylderivate, andererseits der den Isopropenylderivaten analog gebauten Acetylderivate zum Vergleich herangezogen werden. Um dies zu ermöglichen und gesicherte experimentelle Grundlagen zu gewinnen, wurden Neumessungen an Vinyljodid und Acetyljodid, sowie Wiederholungsmessungen an Acetylchlorid und -bromid vorgenommen. Alle Versuchs- und Rechenergebnisse sind im Anhang zusammengestellt.

Der eine von uns (L. Kahovec) hat der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Forschungsstipendium, wir beide haben ihr für ihre Unterstützung in materieller und apparativer Hinsicht zu danken.

#### Diskussion.



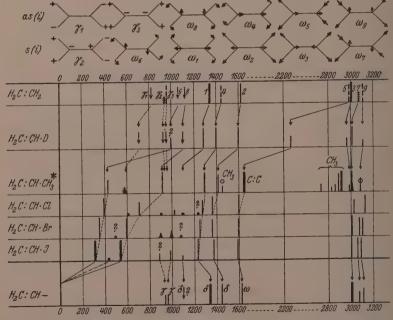


Abb. 1. Der spektrale Übergang vom Äthylen  $H_2\,C\colon CH_2$  über das Vinylderivat zum Vinylradikal  $H_2\,C\colon CH_*$ 

In Abb. 1 wird der Versuch gemacht, den spektralen Übergang vom Äthylen  $H_2C: CH_2$  über die Vinylderivate  $H_2C: CH \cdot X$  mit X = D,  $CH_3$ , Cl, Br, J zum Vinylradikal  $H_2C: CH$  durchzuführen und auf diese Art die Deutung der Vinylderivatspektren zu erreichen. Schon bei dieser einfachsten Aufgabe tritt als grundsätzliche Schwierigkeit der Umstand auf, daß das Äthylenspektrum, so häufig es auch untersucht und theoretisch1) behandelt wurde, noch nicht völlig geklärt ist. Die im RAMAN-Effekt<sup>2</sup>) erlaubten Linien sind ausgezogen eingezeichnet und quergestrichelt, wenn sie (entsprechend der Deutung) depolarisiert zu erwarten sind; in Absorption3) erlaubte Linien sind längsgestrichelt eingetragen. Die ungefähr zu erwartende Lage der nicht beobachtbaren y1-Frequenz und zweier weiterer nicht beobachteter Linien sind durch Pfeile angedeutet. Was die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den am oberen Rand der Abb. 1 schematisch eingezeichneten Schwingungsformen anbelangt — die zum Symmetriezentrum i antisymmetrischen Formen der ersten Zeile sind abgesehen von  $\gamma_1$  nur in Absorption, die zu i symmetrischen Formen der zweiten Zeile sind nur im RAMAN-Effekt erlaubt -, so ist sie für  $\omega_1, \, \omega_2, \, \omega_3, \, \omega_4, \, \omega_5, \, \omega_7, \, \omega_9$  gesichert. Ob aber die beiden Frequenzen um 950 cm<sup>-1</sup> als  $\gamma_2$  und  $\gamma_3$ , oder als  $\omega_6$  und  $\omega_8$ , oder als  $\gamma_2$ ,  $\omega_8$  bzw.  $\omega_6$ ,  $\gamma_3$  zu deuten sind, ist nicht gesichert. Von elf beobachtbaren Linien wurden bisher nur neun gefunden, und man weiß nicht, ob dies auf zufällige Entartung oder auf zu geringe Aktivität zurückzuführen ist.

Ähnlich, wenn nicht noch schlechter, liegen die Verhältnisse bei  $H_2C: CHD^4$ ), wo nur sieben Linien gesichert sind. Und was endlich das Propylen  $H_2C: CH\cdot CH_3$  anbelangt, das zweimal<sup>5</sup>) mit recht gut übereinstimmenden Ergebnissen bearbeitet wurde, so fehlen nicht nur CH-Frequenzen der Vinyl-, sondern auch, wie sich später herausstellen wird (Abb. 2 und 3), solche der Methylgruppe; die von Ananthakrishnan<sup>6</sup>) durchgeführte Polarisationsmessung ist nur qualitativ zu werten.

<sup>1)</sup> Zuletzt bei M. de Hemptinne und C. Manneback, Proc. Ind. Acad. Sci. 9 (1939) 286.
2) Vgl. z. B. G. Glockler und M. M. Renfrew, J. chem. Physics 6 (1938) 170, 409 (verflüssigtes Äthylen).
3) Vgl. z. B. L. B. Bonner, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 34 (gasförmiges Äthylen).
4) M. de Hemptinne, J. Jungers und J. Delfosse, J. chem. Physics 5 (1937) 527. Daß die Linie 996 vielleicht auch zum Spektrum des Monodcuteroäthylens gehört, wird von Bernhard und Manneback (vgl. weiter unten) gelegentlich erwähnt.
5) M. Bourguel und L. Piaux, Bull. Soc. chim. France [5] 2 (1935) 1958.
6) R. Ananthakrishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. 3 (1936) 527.

Beim Übergang von Äthylen zum Vinylderivat verschwinden alle Symmetrieelemente bis auf die erhalten gebliebene Molekülebene. Alle Schwingungsformen werden RAMAN-aktiv und alle, bis auf die drei y-Frequenzen, führen zu polarisierten Linien. Das Spektrum des Vinylradikals H<sub>2</sub>C: CH mit nur drei CH-Bindungen muß um eine  $\nu(CH)$ -, eine  $\delta(CH)$ - und eine  $\nu(CH)$ -Frequenz ärmer sein, d. h. es wandert die tiefste v(CH)-Frequenz aus dem hohen Frequenzbereich ab in den tieferen Bereich, und dafür müssen die zwei tiefsten  $\delta(CH)$ und die tiefste  $\gamma(CH)$ -Frequenz des Äthylenspektrums unendlich langsam werden. Wie sich die überbleibenden Linien bezüglich ihrer Frequenz ändern, läßt sich nicht so ohne weiteres angeben; in der Abbildung wurde angenommen, daß sie sich überhaupt nicht verändern. Dies führt, wie man an der Rückläufigkeit der Übergangslinien in der zweituntersten Zeile sieht, zu gewissen Härten, die allerdings auch auf eine konstitutive Beeinflussung der CH-Bindungen in den Vinylderivaten zurückgeführt werden könnten.

Auch in anderen Vinylderivaten mit genügend einfachen Substituenten (möglichst ohne CH-Bindungen) findet man in den meisten Fällen Linien in dem Frequenzbereich, der nach Abb. 1 den Eigenfrequenzen der Vinylgruppe zuzuordnen wäre. Nur ist, wie man aus den Zahlen der Tabelle A entnimmt, die Lagenkonstanz weniger gut erfüllt, als man wohl erwarten sollte. Dies gilt insbesondere für die drei  $\gamma(CH)$ - und die drei  $\nu(CH)$ -Frequenzen.

Tabelle A. Die Eigenfrequenzen der Vinylgruppe im Vinylderivat  $H_2C: CH \cdot X$ .

X =	$CH_3$	C:CH	C:N	$CO \cdot OH$	$CO \cdot Cl$	Cl	Br	J
$\begin{array}{c} \gamma \ (CH) \\ \gamma \ (CH) \\ \gamma \ (CH) \\ \delta \ (CH) \\ \delta \ (CH) \\ \delta \ (CH) \\ \omega \ (C:C) \\ \nu \ (CH) \\ \nu \ (CH) \\ \nu \ (CH) \end{array}$	580 (1/2) — 1297 (8) 1415 (4) 1648 (10) 2990 (2) 3010 (6 b) 3087 (1/2)	629 (4 b?) 875 (3) 1091 (2) 1288 (4) 1405 (4) 1595 (5) 3012 (4) 3102 (2)	628 (1) 878 (2) 965 (0) 1099 (2) 1275 (4) 1406 (4) 1607 (10) 2989 (0) 3036 (3) 3115 (3)	625 (1) 860 (4) 975 (2 b) 1100 (0) 1278 (5) 1399 (5) 1640 (10) 2990 (0) 3035 (4) 3110 (5)	980 (2) 1072 (1) 1282 (6) 1392 (6) 1609 (10) 2982 (1) 3031 (6) 3116 (3)	620 (00) 908 (00) 1024 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) 1091 (0) 1271 (3) 1360 (4) 1601 (5) 	497 (00) 896 ( <sup>1</sup> / <sub>2</sub> ) 995 (1 b) 1084 (00) 1245 (4) 1362 (4) 1593 (4) 3014 (10) 3076 (5) 3103 (5)	435 (0 879 (?) 982 (1) 1098 (1/ 1229 (6) 1369 (7) 1581 (6) 3003 (7) 3062 (7) 3092 (5)

B. Acetyl- und Isopropenylderivate, 
$$\frac{H_3C}{X} > C:O$$
 und  $\frac{H_3C}{X} > C:CH_2$ .

Die Schwierigkeit bei der Deutung der Spektren der Isopropenylderivate besteht hauptsächlich in der Unterscheidung der tiefen

	$\rightarrow A_1$ $p$ $a$ $s$ $(\sigma_y);$ $s$ $(\sigma_z)$ Kette: 3; $\vartheta$ $(CH);$ $\nu$ $(CH)$	H)	$\rightarrow B_1$ $dp$ $a$ $as(a_y);$ $s(a_z)$ Kette: 2; $\vartheta(CH);$ $\nu(CH)$	(H)	
	ð (C.	$-$ ; $\gamma(CH)$	& (C)	y (CI	
211	<del>ن</del> ې	**	.; .;	1;	
A20:0112	Kette:	1	Kette:	$\longrightarrow B_2$ $dp$ $a$ $s$ $(a_y);$ $as$ $(a_z)$ Kette: 1; $\gamma$ $(CH)$	
	8 (0%)	$as(\sigma_z)$	8 (0%)	$as(\sigma_z)$	
	8 (0y);	$ \rightarrow A_2  dp  ia \cdot  as (\sigma_y);  as (\sigma_z)$	$as(\sigma_y);$	8 (oy);	
	Ġ	ia	ø	ø	
ı	d	dp	dp	dp	
722	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	
C2 t	1	<b>↑</b>	1	<b>↑</b>	
	~~~				
	$\omega_3 = 3008$ $\omega_b = 2988$		$\omega_{\rm r}=3075$ $\omega_{\rm g}=3107$		
	$\omega_2 = 1621;$				
1120 . 0112	$\omega_1 = 1341;  \omega_2 = 1621;  \omega_3 = 3008$ $\omega_4 = 1444;  \omega_b = 2988$	7/1 ~ 800? —	$\omega_{\rm s} \sim 1100  \rm l$ $\omega_{\rm s} \sim 1100  \rm l$	$\gamma_3 = 950$ $\gamma_2 = 943$	
	ia a	ia ia	ia a	ia a	
	s s	v		a	
784	A1g Bsu	A144 B39	$B_{1g}$ $B_{2u}$	$B_{1u}$ $B_{8g}$	

CH-Frequenzen der Gruppen  $CH_3$  und  $C: CH_2$ . Eine wesentliche Hilfe wäre hier die Kenntnis des vollständigen Spektrums von  $Cl_2C: CH_2$ . Leider scheint aber diese Substanz lichtempfindlich und zur Polymerisation geneigt zu sein, so daß das von J. Cabannes 1) mitgeteilte Spektrum nur die stärkeren Linien der Substanz selbst, außerdem aber offenbar substanzfremde Linien aufweist. Sein Ergebnis ist:

146 (5, p); 293 (5, p); 372 (3, dp); 600 (20, p); 860 (?, dp); 990 (2, dp); 1200 (?, dp); 1393 (3, p); 1611 (15; p); 3038 (10, p).

Gegenüber der Erwartung fehlt zunächst eine depolarisierte  $\nu(CH)$ -Frequenz. Ferner sollten im Frequenzgebiet unter 1700 cm<sup>-1</sup> zehn Linien auftreten, darunter vier polarisierte; CABANNES jedoch beobachtete neun Linien, darunter sechs polarisierte. Trotz dieser Unstimmigkeiten soll das Spektrum in Abb. 2 Verwendung finden, in der der spektrale Übergang Äthylen→ asymmetrische Di-X-Äthylen → Radikal  $C: CH_2$  graphisch dargestellt ist. Von den Symmetrieelementen des Äthylens bleiben bei diesem Übergang nur die Molekülebene og und die zu ihr senkrechte durch die C: C-Bindung gelegte Ebene  $\sigma_u$  erhalten. Infolgedessen werden die im Äthylen (vgl. S. R. E. II, Tabelle 2, S. 43) unterscheidbaren Klassen  $A_{1g}$  und  $B_{3u}$ ,  $A_{1u}$  und  $B_{3g}$ ,  $B_{1g}$  und  $B_{2u}$ ,  $B_{1u}$  und  $B_{2g}$  paarweise ununter-

J. Cabannes, J. Chim. physique 35 (1938) 1.

scheidbar. Daraus ergibt sich der in Tabelle B beschriebene Sym-

metrieübergang  $D_{2h} \rightarrow C_{2v}$ .

Aus Tabelle B liest man ab, daß die v(CH)-Frequenzen  $\omega_5$  und  $\omega_7$  ins tiefe Frequenzgebiet abwandern und daß  $\gamma_1$  und  $\gamma_3$  ihren Charakter als  $\gamma(CH)$ -Frequenz wahren, während  $\gamma_2$  in eine Kettenfrequenz übergeht, die üblicherweise im System  $X_2C:C$  oder  $X_2C:O$  mit  $\omega_6$  bezeichnet wird; mit  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  werden (vgl. S.R.E. II, S. 69, Abb. 8, Nr. 12) die ebenen symmetrischen, mit  $\omega_4$ ,  $\omega_5$  die ebenen antisymmetrischen Kettenfrequenzen dieser Systeme unterschieden. Diese Bezeichnungsweise ist im folgenden beibehalten. Mit Hilfe der Angaben

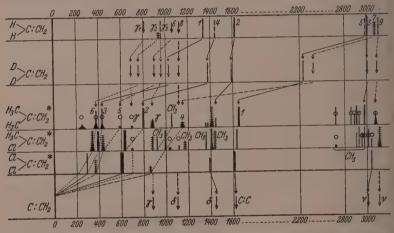


Abb. 2. Der spektrale Übergang Äthylen  $\rightarrow$  asymmetrisches Di-X-Äthylen  $\rightarrow$  Radikal  $C: CH_2$ .

von Tabelle B wäre es, wenn die beobachteten Spektren vollständig und die Polarisationsverhältnisse exakt bekannt wären, nicht schwierig, den Übergang und damit die Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungsformen durchzuführen. Leider läßt die experimentelle Grundlage zu wünschen übrig.

Zu Abb. 2 ist zu erwähnen: Im asymmetrischen *Di*-Deuteroäthylen sind experimentell nur drei Frequenzen (Hemptinne, Jungers und Delfosse, loc. cit.) gegeben, nämlich 1379, 1581 und 2221. Die restlichen sind teils errechnet (Hemptinne und Manneback, loc. cit. und Bernhard und Manneback<sup>1</sup>)), teils abgeschätzt. Im Spektrum

<sup>1)</sup> E. Bernhard und C. Manneback, Ann. Bruxelles 59 (1939) 113.

von  $Cl_2C: CH_2$  wurden die Frequenzen 146 (5, p), 990 (2, p), 1200 (?, dp) als nicht verwendbar und anscheinend nicht zum Molekül gehörig weggelassen. Das Radikalspektrum wurde abgeschätzt.

Was die Zuordnung zu den Kettenschwingungen ω<sub>1</sub> bis ω<sub>6</sub> anbelangt, so ist sie für  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  gesichert; für  $\omega_4$  ist sie durch die Polarisationsmessung und die Analogie mit  $X_2C:O$  (vgl. Abb. 3) mindestens sehr wahrscheinlich gemacht. Dagegen läßt sich von vornherein nicht sagen, ob  $\omega_6 > \omega_5$  ist oder umgekehrt; hier sollte durch die Polarisationsverhältnisse im unsymmetrischen Molekül ω<sub>5</sub> zu einer polarisierten Linie gehören sollte; jedoch wurden auch hier für beide in Betracht kommende Linien  $\varrho \sim^6/2$  gemessen. Die in Abb. 2 getroffene Zuordnung stützt sich auf die plausible, aber keineswegs gesicherte Erwartung, daß die nichtebene Frequenz  $\omega_6$ die voraussichtlich tiefere und gegen Massenveränderungen unempfindlichere sein dürfte. - Aus Abb. 2 folgt, daß im asymmetrischen Dichloräthylen eine  $\nu(CH)$ -Frequenz um 3100, eine  $\delta(CH)$ -Frequenz um 1100, eine  $\gamma(CH)$ -Frequenz um 900 (zusammenfallend mit  $\omega_4$ ?) sowie die Kettenfrequenz  $\omega_6$  fehlen; alle sollten depolarisiert sein. Beim Übergang zum Radikal C: CH2 müssen sechs Frequenzen (zwei polarisierte und vier depolarisierte, gehörig zu vier ebenen und zwei nichtebenen Schwingungen) gegen Null gehen. — In bezug auf die nicht zu Kettenschwingungen gehörigen Linien und ihre Zuordnung zu den CH-Frequenzen der Methyl- und Methylengruppe müssen die Aussagen von Abb. 2 und 3 vereinigt werden, um zu einem einiger-

Zuerst erfolgt die Zuordnung der Frequenzen zu den Kettenschwingungen der Acetylkörper im Feld I von Abb. 3. Sie ist gegenüber der in S.R.E. II, S. 141 gegebenen etwas geändert; mittlerweile wurde durch mehrfache Beobachtung sichergestellt, daß die Linie 1220 in Aceton depolarisiert und daher mit der antisymmetrischen ebenen Kettenschwingung  $\omega_4$  zu identifizieren ist. Der weitere Übergang zum Radikal  $H_3C\cdot C:O$  (bzw. zum Molekül  $H_3C\cdot CO\cdot H$ ) läßt es als gesichert erscheinen, daß auch in den drei anderen Acetylderivaten die (gegenüber der früheren Zuordnung) höheren Frequenzen um 1100 als  $\omega_4$  anzusehen sind. Die Zuordnung von  $\omega_5$  und  $\omega_6$  ist wieder unsicher. Die außer den Kettenfrequenzen vorhandenen Linien sind somit als zur  $CH_3$ -Gruppe gehörig anzusehen. Dieses Ergebnis unter-

maßen gesicherten Ergebnis zu kommen.

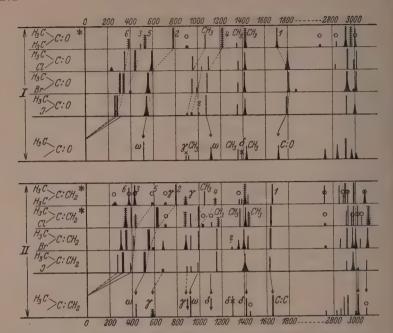


Abb. 3. Vergleich der Spektren von Acetylderivaten (Feld I) und Isopropenylderivaten (Feld II).

scheidet sich von den anderweitig gemachten Erfahrungen [vgl. z. B. Mitteilung 84¹) und 112²)]. Im Methylderivat, etwa in  $H_3C\cdot OH$  treten folgende CH-Frequenzen der Methylgruppe auf:

In den Acetylhalogeniden (mit nur einer  $CH_3$ -Gruppe) scheint die Methylgruppe irgendwelche Veränderungen zu erfahren, die ihre Eigensymmetrie ( $C_{3\,v}$ ) stören und bewirken, daß  $\delta_{5.6}$  und  $\nu_{2,3}$  aufspalten; die Frequenzwerte sind:

Beim Übergang zum Acetylradikal  $H_3C\cdot C: O$ , dessen Spektrum durch das des Acetaldehyds ersetzt ist, muß man sich im letzteren

J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36.
 O. Ballaus und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 272.

Spektrum drei zur CH-Gruppe gehörige Linien wegdenken: Es sind dies vermutlich die mit \* bezeichneten  $\gamma(CH)$ - und  $\delta(CH)$ -Frequenzen 890 und 1390, sowie eine nicht sicher angebbare  $\nu(CH)$ -Frequenz.

Vergleicht man nun die Spektren von Feld I und II miteinander, so ist erstens die Analogie im Verhalten der mit 1 bis 6 bezeichneten Kettenfrequenzen hervorzuheben. Aber auch die oben für die Acetylhalogenide angeführten  $\delta(CH_3)$ -Frequenzen finden sich in den Spektren der Isopropenylhalogenide wieder, nur hat  $\delta_6$  (dp) einen wesentlich höheren Wert:

Die Frequenz 1160, die im Chlorderivat als depolarisiert gemessen wurde, läßt sich nur entweder als  $\gamma(CH)$  der Gruppe  $C: CH_2$  oder als  $\delta(CH)$  der Methylgruppe deuten; da ersteres nicht in den Frequenzgang der Abb. 2 paßt, muß letztere Zuordnung die richtige sein.

Somit haben nahezu alle Linien in den Spektren des Feldes II eine Deutung erhalten, die einerseits mit dem Symmetrieübergang der Abb. 2, andererseits mit der zu erwartenden Ähnlichkeit zwischen den Spektren des Feldes I und II in Abb. 3 in Einklang zu bringen ist. Beim Übergang zum Radikal  $H_3C \cdot C : CH_2$ , dessen Spektrum wieder durch das des Moleküls  $H_3C \cdot HC : CH_2$  ersetzt wurde, sind wieder drei Frequenzen wegzudenken: Es sind dies die ohnedies fehlende  $\gamma(CH)$ -Frequenz um 960 (vgl. Abb. 1), ferner die mit \* bezeichnete  $\delta(CH)$ -Frequenz 1300, sowie eine  $\nu(CH)$ -Frequenz. Man erkennt ferner, daß, wie schon im Abschnitt A erwähnt wurde, im Spektrum des Propylens  $\delta(CH_3)$ -Frequenzen bei etwa 920 (zusammenfallend mit der Kettenfrequenz  $\omega$ ), bei 1160 und bei 1360 fehlen.

Schließlich sei erwähnt, daß bei Annahme der in Abb. 2 vorgeschlagenen Zuordnung, die  $\gamma(CH)$ -Frequenzen der  $C: CH_2$ -Gruppe in der Tat ungefähr einen Frequenzgang zeigen, wie er in den Modellrechnungen von Bernhard und Manneback (loc. cit.; nur die Masse von X variiert ) zum Ausdruck kommt. Aus den in Abb. 2 ihrer Arbeit gegebenen Kurven interpoliert man:

Für	X = H	X = D	X = Cl	X = Br	X = J
21	800 -	695	∼590	~585	~580
72	948	752	~500	~480	~470
2/3	949	948	~947	~947	~947

Im Molekül, in welchem außer der Masse auch noch Federkräfte abnehmen, ist die Frequenzabnahme stärker ausgeprägt, als im Modell.

### C. Die Allylderivate $H_2C: CH \cdot CH_2 \cdot X$ .

Schon in Mitteilung 441) wurde auf die Nichtstarrheit der Kette in den Allylderivaten geschlossen, und zwar aus dem Vergleich mit den Spektren der Vinylderivate. Wir hatten gehofft, daß dieser Schluß noch wesentlich unmittelbarer und zwingender sein würde. wenn man zum Vergleich mit den Allylderivaten die Spektren der isomeren Isopropenylderivate heranzieht. Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; der einfache Vergleich der Spektren von Abb. 4 und 3 gibt keine direkten Anhaltspunkte dafür, daß die Kette der Allylderivate infolge ihrer Unstarrheit mehr als nur eine Form realisiert. Es sind für diese — wenn X ein einheitlicher Substituent, z. B. Halogen, ist — neunatomigen Moleküle insgesamt 21 Frequenzen zu erwarten, davon 5 im Gebiet der v(CH)-Frequenzen und 16 im Frequenzgebiet unter 1700 cm<sup>-1</sup>. Das ist ungefähr das, war beobachtet wird, wenn auch die Zahl 16 meist ein wenig überschritten wird; doch sind darunter auch sehr schwache Linien, die zum Teil als Obertöne erklärt werden könnten.

Erst wenn die im Bereich unter 1700 beobachtete Frequenz verteilung mit der Erwartung verglichen wird, erkennt man, daß man zur Deutung der Spektren mit nur einer Molekülform nicht auskommt:

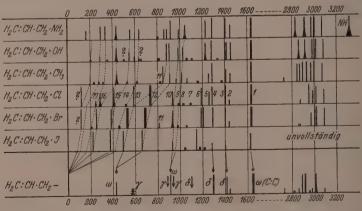


Abb. 4. Die RAMAN-Spektren der Allylderivate.

<sup>1)</sup> K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 292.

Man wird zunächst kaum daran zweifeln, daß man in den Spektren der Abb. 4 die Eigenfrequenzen, die die Vinylgruppe im Propylen  $H_2C: CH \cdot CH_3$  (vgl. Abb. 1) aufweist, fast unverändert und lagenkonstant in den Allylspektren wiederfinden muß. Es sind dies:

$$\gamma \sim 600 \quad \gamma \sim 900 \quad \gamma \sim 1000 \quad \delta \sim 1100 \quad \delta \sim 1300 \quad \delta \sim 1410 \quad \omega(C; C) \sim 1620$$
 fehlt fehlt 9 (?) 7 (?) 4 3 . 1

Im Spektrum des Allylchlorids (Abb. 4) wurden die beobachteten Linien von rechts nach links der Reihe nach von 1 bis 17 numeriert. Zweifellos sind, wie oben angegeben, Nr. 1, 3, 4 richtig zugeordnet; zweifellos fehlt  $\gamma \sim 600$  und  $\gamma \sim 900$ . Nr. 7 kann mit  $\delta \sim 1100$  identifiziert werden, jedoch ist die erwartete Lagenkonstanz mangelhaft. Nr. 9 könnte  $\gamma \sim 1000$  entsprechen, jedoch ist für diese erfahrungsgemäß schwach aktive Linie die Intensität in den Derivaten mit  $X = NH_2$ , OH,  $CH_3$  unerwartet groß. — Dadurch sind von den zu erwartenden 16 Linien, sieben Frequenzen (einschließlich der fehlenden zwei  $\gamma$ -Frequenzen) zugeordnet; es verbleiben noch vier Frequenzen der  $CH_2$ -Gruppe und fünf Kettenfrequenzen.

Man wird ferner kaum daran zweifeln, daß die Eigenfrequenzen der Methylengruppe  $CH_2$  in jenem Frequenzgebiet auftreten werden, in dem sie auch in anderen vergleichbaren Fällen, z. B. in den Äthylderivaten  $H_3C\cdot H_2C\cdot X$  beobachtet wurden oder zu erwarten sind. Nach Wagner¹) (Mitteilung 107) variiert die Lage dieser Frequenzen beim Übergang  $X=J\to X=CH_3$  etwa in folgender Art (in Klammer: Wagners Bezeichnung):

$$\begin{array}{ccccc} \delta\left(\omega_{7}\right) \sim & 750 \rightarrow & 800 \; (\mathrm{s.s.s.}); & \gamma\left(\omega_{5}\right) \sim 1150 \rightarrow 1280 \; (\mathrm{s.s.}); \\ & 11 & & \mathrm{fehlt} \\ \gamma\left(\omega_{8}\right) \sim & 1190 \rightarrow 1450 \; (\mathrm{st.} \rightarrow \mathrm{s.}); & \delta\left(\omega_{2}\right) \sim & 1430 \rightarrow 1450 \; (\mathrm{m.}). \\ & 5 \; \mathrm{oder} \; 6 & & 2 \end{array}$$

Gesichert ist, daß 2 richtig zugeordnet ist, und daß die schwache Linie  $\gamma$  ( $\omega_5$ ) nicht mit den in Abb. 4 in diesem Frequenzbereich auftretenden starken Linien identifiziert werden darf;  $\delta$  ( $\omega_7$ ) ist wahrscheinlich mit Nr. 11 (in X=Cl und X=J fehlend) zu identifizieren. Bezüglich  $\gamma$  ( $\omega_8$ ) sind die Verhältnisse unklar; eine der Linien 5 oder 6 dürfte aber sicher zu dieser Schwingung der Methylengruppe gehören. Somit sind (einschließlich der fehlenden  $\gamma$ -Schwingung) weitere vier Linien erklärt und es verbleiben von den möglichen 16 Linien noch fünf, die zur Beschreibung der restlichen Kettenschwingungen, außer

<sup>1)</sup> J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69.

 $\omega$  (C:C), benötigt werden. Die Höchste dieser Frequenzen muß, wegen des Überganges in das Spektrum des Radikals  $H_2C:CH\cdot CH_2$ , höher als 900 cm<sup>-1</sup> liegen. Somit verbleiben vier Frequenzen im Gebiet unter 900. In diesem Frequenzgebiet treten aber statt vier Linien mindestens sechs, wahrscheinlich aber ihrer acht auf! Oder mit anderen Worten, mit den vier verfügbaren Kettenschwingungen ist man nicht imstande, die beobachteten Frequenzen Nr. 12, 13, 14, 15, 16, 17 und wahrscheinlich noch zwei weitere im tiefen Frequenzbereich zu erklären.

Wir folgern aus diesen Überlegungen den durch punktierte Linienzüge angedeuteten Frequenzgang, demzufolge die Linien Nr. 1 und 9 bis 17, sowie zwei tiefere Frequenzen zu Kettenschwingungen gehören; sechs von ihnen (statt drei, wenn nur eine Molekülform vorhanden ist) gehen beim Übergang zum Radikal  $H_2C:CH\cdot CH_2$  nach Null, je zwei (statt nur einer) gehen über in die Kettenschwingungen  $\omega=420$  und 920 des Radikals und eine unaufgespaltene einfache Frequenz geht über in  $\omega$  (C:C). D. h. aber, daß auch im Allylderivat infolge der "freien" Drehbarkeit um die  $C\cdot C$ -Einfachbindung, mindestens zwei Molekülformen koexistieren, die sich aber — dies ist nach den Erfahrungen an den cis- und trans-Äthylenformen zu erwarten — in bezug auf die C:C-Frequenz nicht unterscheiden.

### Anhang.

Zahlendaten und Literaturangaben zu den im Text diskutierten Raman-Spektren. Zu Abschnitt A, Vinylderivate  $H_2C\colon CH\cdot X$ .

Vinylchlorid: Pestemer1), Kohlrausch und Stockmair2).

Vinylbromid: Kohlrausch und Stockmair<sup>2</sup>), Bourguel und Piaux<sup>3</sup>); die Linie 1084 (00) war seinerzeit gemessen, aber nicht zugeordnet worden.

Vinyljodid. Darstellung: Äthylidenjodid (aus Äthylidenchlorid und  $AlJ_3$ ) wurde mit der gleichen Menge Alkohol vermischt, in einem Destillierkolben bis zum Siedepunkt des Alkohols erhitzt und nun die berechnete Menge alkoholischer Kalilauge zugetropft. Das Abdestillieren des Alkohols wurde nach beendetem Zutropfen noch so lange fortgesetzt, als eine Probe mit Wasser noch Trübung ergab. Dann wurde das Destillat mit Wasser versetzt, das sich abscheidende Vinyljodid abgetrennt, mit  $NaHSO_3$ -Lösung entfärbt und nach dem Trocknen mit  $Na_2SO_4$  nochmals über Hg destilliert. Kp. $_{760}$  54° bis 57° (Lit. Kp. 56°).  $n_{D,18} \sim 1.5326$ .

M. Pestemer Mh. Chem. 57 (1930) 469.
 K. W. F. Kohlrausch und W. Stockmair, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 292.
 M. Bourguel und L. Piaux, Bull. Soc. chim. France [5] 2 (1935) 1958.

Bisherige Beobachtung: Keine. Zur Aufnahme gelangte, da die gewonnene Substanzmenge zur Füllung des Raman-Rohres nicht ganz hinreichte, eine etwa 70% ige Lösung in Alkohol. Zuerst wurden mit der lichtstarken Zeißkamera zwei Aufnahmen m. F., t=10 Minuten und o. F. t=6 Minuten und hierauf in der Normalanordnung zwei weitere Aufnahmen, beide m. F. einmal mit normalem Spalt (t=10 Stunden), einmal mit verengertem Spalt (t=20 Stunden) gemacht. Da die Substanz schwach gelbstichig war, fehlten die von Hg q erregten CH-Frequenzen. n=25.

 $\Delta \nu = 309 \ (14) \ (k, f, \pm e); \ 435 \ (00) \ (e); \ 535 \ (12) \ (k, i, g, f, e); \ 879 \ (? \ verdeckt durch Alkohollinie); \ 982 \ (1) \ (k, e); \ 1098 \ (^1/_2) \ (k, e); \ 1229 \ (6) \ (k, e); \ 1369 \ (7) \ (k, e); \ 1581 \ (6) \ (k, e); \ 3003 \ (7) \ (k, e); \ 3062 \ (7) \ (k, e); \ 3092 \ (5) \ (k, e).$ 

Zum Abschnitt B: Acetyl- und Isopropenylderivate  $X \subset C: O$  und  $X \subset C: CH_2$ .

Aceton. Es wurden die Streuspektren von Ganesan und Venkateswaran¹), Dickinson und Dillon²), Dadieu und Kohlrausch³), Sirkar⁴), Kohlrausch und Pongratz⁵) zu einem gemittelten Streuspektrum zusammengezogen und aus diesem das wahrscheinlichste Raman-Spektrum bestimmt. Polarisationsmessungen liegen vor von Simons, Trumpy, Edsall (Lit. in S.R.E. II, S. 220). Der Index neben der Erregerlinie gibt an, auf wieviel Platten die Linie gemessen werden konnte. n=43.

 $\Delta\nu = 390 \ (2,\,dp) \ (k_1,\,e_6,\,c_3); \ 489 \ (1,\,p) \ (k_2,\,e_6,\,c_1); \ 528 \ (3,\,dp) \ (k_4,\,e_6,\,c_3); \ 787 \\ (8,\,p) \ (k_6,\,i_5,\,g_3,\,f_4,\,\pm\,e_6,\,c_3); \ 903 \ (0) \ (k_1,\,e_4); \ 1068 \ (3,\,p) \ (k_6,\,e_5); \ 1225 \ (5,\,dp) \ (k_5,\,e_6); \\ 1346 \ (1,\,p) \ (k_4,\,e^?); \ 1429 \ (5\,b,\,dp) \ (k_5,\,f_1,\,e_6); \ 1707 \ (5\,b,\,p) \ (f_1,\,e_6); \ 2690 \ (^1/_2) \ (k_6); \\ 2846 \ (0) \ (k_6); \ 2922 \ (12\,\,\mathrm{sb},\,p) \ (q_3,\,o_3,\,k_6,\,i_6,\,e_6); \ 2965 \ (5,\,dp) \ (q_3,\,k_5,\,e_5); \ 3006 \ (4) \\ (q_2,\,o_3,\,k_3,\,e_2).$ 

Acetylchlorid. Es wurden die eigenen früheren Aufnahmen Nr. 968, o. F., 967 m. F. (Kohlrausch und Pongratz<sup>5</sup>)) mit sechs Neuaufnahmen auf Pl. Nr. 3055 und 3059 o. F., Pl. 3054, 3056, 3057, 3058 m. F. zu einem gemeinsamen Streuspektrum mit n=44 Linien zusammengezogen.

 $\Delta \nu = 238 \ (^1/_2, \ \mathrm{Bd}) \ (e_8); \ 350 \ (5) \ (k_3, \ + e_4, f_5, e_8, e_8); \ 436 \ (12) \ (k_3, i_3, + f_5, + e_8, g_1, f_8, e_8, e_8, e_8, e_8); \ 592 \ (10 \ \mathrm{b}) \ (k_3, i_3, + f_2, + e_7, e_8, e_8); \ 955 \ (3) \ (k_3, e_8); \ 1032 \ (^1/_2) \ (k_3, e_8); \ 1099 \ (3) \ (k_3, e_8); \ 1360 \ (2) \ (k_1, e_8); \ 1420 \ (4 \ \mathrm{b}) \ (k_3, g_4, e_8); \ 1800 \ (4 \ \mathrm{b}) \ (f_3, e_8); \ 2826 \ (1) \ (k_1, e_3); \ 2937 \ (12) \ (q_3, p_3, k_3, i_3, e_8); \ 2991 \ (2) \ (q_1, k_3); \ 3016 \ (4) \ (k_3, e_8).$ 

Acetylbromid. Es wurden die eigenen (Kohlrausch und Pongratz) Aufnahmen Pl. 999 o. F., 998 m. F. zusammengezogen mit fünf Neuaufnahmen auf Pl. 3046 und 3047 m. F., Pl. 3051 m. F., 3052 o. F., 3053 m. F. C., davon die letzten drei mit der Kreislaufapparatur.  $n\!=\!52$ .

S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian J. Physics 4 (1929) 195.
 R. G. Dickinson und R. Dillon, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 15 (1929) 699.
 A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. 52 (1929) 379.
 S. C. Sirkar, Indian J. Physics 7 (1932) 61.
 K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 370.

Acetyljodid. Herstellung aus Essigsäureanhydrid, rotem Phosphor und Jod nach Τπειε und ΗλΑΚΗ<sup>1</sup>). Nach dem Abdestillieren des Acetyljodids aus dem Reaktionsgemisch bei vermindertem Druck wurde das Destillat mit etwas rotem Phosphor erhitzt und mehrmals bei vermindertem Druck über rotem Phosphor und schließlich noch dreimal im Stickstoffstrom über Kupferspiralen, zuletzt in das Raman-Rohr destilliert. Kp.64 39·5° bis 40° (Lit. Kp.50 35·8°):  $n_{D,18} \sim 1\cdot532$ . Bisherige Beobachtungen: Keine. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz erfolgte die Aufnahme mit der lichtstärksten Zeiß-Kamera (kleine Dispersion). Beide Male m. F., Spalt 0·15, t=8 Minuten; Spalt 0·10, t=20 Minuten; mehrmaliger Substanzwechsel. n=20.

 $\Delta \nu = 261 \; (15) \; (f, \pm e, \pm a); \; 285 \; (15) \; (\pm e, c, \pm b); \; 540 \; (8 \; b) \; (f, e, c); \; 904 \; (1/2) \; (e); \; 943 \; (1/2) \; (e); \; 1002 \; (1/2) \; (e?, = f - 1059!); \; 1067 \; (5) \; (e); \; 1350 \; (2) \; (e); \; 1418 \; (3 \; b) \; (e); \; 1793 \; (4) \; (e); \; 2924 \; (4) \; (e); \; 3001 \; (2 \; b) \; (e).$ 

Asymmetrisches Dimethyläthylen. Darstellung: Tertiäres Butyljodid wurde zur berechneten Menge alkoholischer Kalilauge, welche unter Rückfluß zum Sieden erhitzt wurde, zugetropft. Das beim Kühler entweichende Gas wurde in einer mit Kohlensäure-Aceton gekühlten Vorlage kondensiert und dann dreimal über  $CaCl_2$  destilliert. Kp. $_{760}$   $-7^{\circ}$  bis  $-6^{\circ}$  (Lit. Kp.  $-6^{\circ}$  bzw.  $-4^{\circ}$ ). Die Substanz wurde mit Stickstoff in das Raman-Rohr eingeschmolzen. Bisherige Beobachtung: KIRRMANN<sup>2</sup>). Aufnahme Pl. Nr. 3041, m. F., t=14; Pl. 3048, m. F. C., t=9; Pl. 3049, o. F., t=9; n=52.

Ferner wurden zwei Messungen des Polarisationszustandes vorgenommen.

KIRRMANN gibt nur an: 380 (s.), 431 (m.), 805 (mst.), 1058 (s.), 1414 (st.), 1655 (st.).

 $\beta$ -Chlorpropylen. Herstellung aus 2, 2-Dichlorpropan und alkoholischer Kalilauge durch Erhitzen unter Rückfluß. Dreimalige Destillation über Chlorcalcium. Kp. 760 22°5° bis 23°5° (Lit. Kp. 22°7°). Bisherige Beobachtungen: PESTEMER (loc. cit.), West und Farnsworth³). Aufnahmen auf Pl. 2998, m. F., t=10, Pl. 2999, o. F., t=6; n=59. Ferner zwei Polarisationsaufnahmen.

 $\Delta \nu = 345 \ (5 \ b, \ dp) \ (k, \ \pm e, \ c); \ 397 \ (8, \ p) \ (k, \ i, \pm e, \ c); \ 436 \ (3, \ dp) \ (k, \ e, \ c); \ 630$   $(10, \ p) \ (k, \ i, \ g, \ f, \ \pm e, \ c); \ 698 \ (^{1}/_{2}) \ (e); \ 876 \ (3 \ b, \ dp) \ (k, \ e); \ 925 \ (4, \ p) \ (k, \ e); \ 998 \ (6, \ p)$   $(k, \ e); \ 1034 \ (^{1/_{2}}) \ (k, \ e); \ 1107 \ (1) \ (e); \ 1175 \ (2, \ dp) \ (k, \ e); \ 1365 \ (4, \ p) \ (k, \ f, \ e); \ 1413$ 

THIELE und HAAKH, Liebigs Ann. Chem. 369 (1909) 145.
 A. KIRRMANN, Bull. Soc. chim. France [5] 6 (1939) 841.
 W. West und M. Farns-Worth, Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 145.

(6b, p) (k, i, e); 1443 (4, dp) (k, e); 1640 (10, p) (k, g, f, e); 2726 (1/2) (k); 2917 (3) (k); 2926 (8, p) (k, e); 2962 (3) (k, i, e); 2980 (5) (k, e); 3016 (5) (k, e); 3049 (2) (k, e); 3114 (6b, dp) (k, i, e).

Die Übereinstimmung mit Pestemers Angaben ist im allgemeinen recht gut.

β-Brompropylen. Herstellung aus 2, 2-Dibrompropan und der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluß. Das Reaktionsprodukt wurde mit  $H_2O$  versetzt, das β-Brompropylen mehrmals mit  $H_2O$  gewaschen, mit  $CaCl_2$  getrocknet und dreimal bei gewöhnlichem Druck destilliert. Kp.<sub>760</sub> 50·0° bis 52·0° (Lit. Kp.<sub>760</sub> 48·4°).  $n_{B,16}$ =1·4461 (Lit.  $n_{B,16}$ =1·4467). Bisherige Beobachtung: Kirrmann (loc. cit.). Aufnahmen auf Pl. 3001, m. F., t=10; Pl. 3003, m. F. C., t=7; Pl. 3004, o. F., t=7. Wegen Verfärbung mehrfacher Substanzwechsel. n=76.

Die Linie 1699 könnte vielleicht auf eine spurenweise Verunreinigung durch Aceton zurückzuführen sein; die noch stärkere Acetonlinie 787 fehlt jedoch. Abgesehen von den Linien 589, 679, 884, 1160, 1287 (?), 1353, 1699, 2728, 2862, die in Kirrmanns Spektrum fehlen, herrscht gute Übereinstimmung mit seinen Angaben.

 $\beta$ -Jodpropylen. Herstellung: 2, 2-Dijodpropan wurde mit der berechneten Menge absoluter alkoholischer Kalilauge etwa 9 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Jodpropylen durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser ausgefällt, nach dem Abtrennen von der wässerigen Lösung mit Na-Bisulfitlösung entfärbt und mit  $K_2CO_3$  getrocknet. Hierauf zweimalige Destillation über Cu-Spiralen. Kp.<sub>760</sub> 79° bis 84° (Lit. Kp. 82°).  $n_{D,15}$ =1·5211. Die Substanz ist gelblich gefärbt. Bisherige Beobachtung: Keine. Wegen Lichtempfindlichkeit drei Aufnahmen m. F. und m. F. C. mit der lichtstärksten Zeiß-Kamera (kleine Dispersion); t=4, 12 und 7 Minuten; n=29.

Zu Abschnitt C: Allylderivate  $H_2C: CH \cdot CH_2 \cdot X$ .

Allylamin vgl. Kohlrausch und Stockmair (loc. cit.).

Butylen. Kohlrausch und Stockmair (loc. cit.) und Bourguel und Piaux (loc. cit.).

Allylalkohol. Die Streuspektren von Ganesan und Venkateswaran (loc. cit.) und die eigenen Messungen auf den Platten 170, 1515, 1516, 1535, 1536 wurden zu einem gemittelten Streuspektrum zusammengezogen und aus n=68 Streulinien folgendes Raman-Spektrum abgeleitet.

 $\Delta \nu = 206 \ \, (1) \ \, (e_2); \ \, 288 \ \, (1) \ \, (+e_2,\,e_5); \ \, 357 \ \, (0) \ \, (e_4,\,c_2); \ \, 438 \ \, (3\,b) \ \, (i_2,\,f_1,\,e_6,\,c_5); \\ 504 \ \, (0\,?) \ \, (e_3); \ \, 552 \ \, (2) \ \, (k_2,\,e_6,\,c_2); \ \, 598 \ \, (1) \ \, (k_2,\,e_5,\,c_4); \ \, 641 \ \, (^{1}/_{2}) \ \, (e_4); \ \, 655 \ \, (^{1}/_{2}\,?) \ \, (e_2); \\$ 

821 ( $^{1}/_{2}$ ) ( $k_{1}$ ,  $e_{1}$ ): 883 (4) ( $k_{3}$ ,  $e_{5}$ ); 908 (4) ( $k_{4}$ ,  $e_{6}$ ); 992 (3) ( $k_{4}$ ,  $e_{6}$ ); 1028 (3) ( $k_{4}$ ,  $e_{6}$ ); 1066 (0) ( $e_{2}$ ); 1109 ( $^{1}/_{2}$ ) ( $k_{3}$ ,  $e_{2}$ ); 1232 (4 b) ( $k_{4}$ ,  $e_{2}$ ); 1286 (8) ( $k_{4}$ ,  $i_{4}$ ,  $e_{6}$ ); 1342 (00) ( $k_{3}$ ,  $e_{3}$ ); 1407 (4) ( $k_{4}$ ,  $e_{4}$ ); 1419 (4) ( $k_{4}$ ,  $e_{4}$ ); 1455 (4) ( $k_{4}$ ,  $e_{5}$ ); 1644 (10) ( $m_{2}$ ,  $k_{3}$ ,  $g_{3}$ ,  $f_{6}$ ,  $e_{6}$ ); 2865 (5 sb) ( $p_{1}$ ,  $k_{4}$ ,  $e_{5}$ ); 2920 (5 sb) ( $q_{2}$ ,  $p_{2}$ ,  $k_{4}$ ,  $e_{5}$ ); 2986 (5) ( $q_{3}$ ,  $k_{3}$ ,  $e_{3}$ ); 3012 (10) ( $q_{4}$ ,  $k_{4}$ ,  $i_{3}$ ,  $e_{8}$ ); 3086 (5) ( $q_{3}$ ,  $p_{4}$ ,  $o_{4}$ ,  $k_{4}$ ,  $i_{3}$ ,  $e_{2}$ ).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von Bourguel und Piaux (loc. cit)., nur fehlen dort sieben schwächere Linien.

Allylchlorid. Zu einem gemittelten Streuspektrum wurden zusammengezogen die Angaben von Söderquist<sup>1</sup>), Bhagavantam und Venkateswaran<sup>2</sup>), Pestemer (loc. cit.), die eigenen älteren Aufnahmen auf Pl. 157, 1473 m. F. und 1475 o. F. und zwei neue Aufnahmen Pl. Nr. 3023 m. F. und 3024, o. F.; n=66.

 $\begin{array}{l} .1\nu = 123 \ (6) \ (e_3\,?); \ 243 \ (1) \ (e_8,\,c_2); \ 289 \ (3\,b) \ (i_1,\,+e_7,\,e_8); \ 410 \ (4\,b) \ (+e_2,\,f_2,\,e_8,\,c_7); \ 517 \ (0) \ (e_3,\,c_6); \ 590 \ (6) \ (k_6,\,i_1,\,+e_2,\,e_8,\,c_7); \ 735 \ (10) \ (k_6,\,i_1,\,g_3,\,f_5,\,e_8,\,c_6); \ 934 \ (3\,b) \ (k_6,\,e_8); \ 988 \ (^{1}_{/2}) \ (e_4); \ 1034 \ (^{1}_{/2}) \ (k_3,\,e_3); \ 1100 \ (^{1}_{/2}) \ (k_4,\,e_2); \ 1198 \ (4) \ (k_6,\,f_2,\,e_2); \ 1258 \ (3) \ (k_6,\,e_2); \ 1293 \ (4) \ (k_6,\,e_8); \ 1412 \ (5) \ (k_6,\,i_2,\,f_2,\,e_8); \ 1444 \ (1) \ (k_5,\,e_7); \ 1641 \ (8) \ (k_4,\,g_1,\,f_6,\,e_8); \ 2877 \ (1) \ (p_1,\,k_1,\,e_2); \ 2957 \ (6) \ (q_6,\,k_6,\,i_2,\,e_8); \ 2989 \ (3) \ (q_6,\,k_4,\,e_5); \ 3021 \ (4) \ (q_6,\,k_6,\,i_5,\,e_2); \ 3090 \ (3) \ (q_6,\,p_6,\,o_5,\,k_6,\,i_3,\,e_4). \end{array}$ 

Allylbromid. Zur Mittelung wurden herangezogen die Angaben von Bhagavantam und Venkateswaran (loc. eit.), Harkins und Bowers³) und die eigenen Aufnahmen auf Pl. 160, 1469, 1472. Aus den n=73 so erhaltenen Streulinien ergibt sich als Raman-Spektrum:

Bezüglich der Hauptfrequenzen gute Übereinstimmung mit den Angaben von Bourguel und Plaux (loc. cit.), nur daß dort die starke Linie 689 (12) fehlt; offenbar ein Druckversehen.

Allyljodid. Vgl. Bacher und Wagner4).

1) J. Söderquist, Z. Physik **59** (1930) 446. 2) S. Bhagavantam und S. Venkateswaran, Proc. Roy. Soc. London **127** (1930) 360. 3) M. B. Harkins und H. E. Bowers, Physic. Rev. **38** (1931) 1845. 4) W. Bacher und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 191.

#### Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 116: Die neue Kristallpulverapparatur.

Von

#### A. W. Reitz.

(210. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 40.)

Es wird die mit homogener Aufstrahlung arbeitende Kristallpulverapparatur, über deren Prinzip seinerzeit kurz berichtet wurde, in ihrer jetzigen Ausführung eingehend beschrieben. Als Anwendungsbeispiele werden die Spektren von p-Oxybenzaldehyd, Pyramidon, Antipyrin, Hexachlor- und Hexamethylbenzol mitgeteilt und diskutiert.

## A. Beschreibung der Apparatur.

Die Aufgabe, die RAMAN-Spektren einer Reihe von Substanzen zu ermitteln, die - wenn überhaupt - so mit Erfolg nur im festen Zustand aufgenommen werden können, sowie die Erfahrung, daß wohl alle bekannten Methoden zur Untersuchung fester Körper mit erheblichen Mängeln behaftet sind, gab Anlaß, einen grundsätzlich neuen Weg bei der Ausarbeitung einer geeigneten Apparatur zu beschreiten. Das angewandte Prinzip wurde schon einmal kurz veröffentlicht<sup>1</sup>). Die Absicht war dabei, das gestreute Primärlicht, dessen relativ hohe Intensität die Quelle der wesentlichsten Schwierigkeit beim Arbeiten mit festen Versuchssubstanzen darstellt, mit Hilfe einer spektralen Zerlegung an Stelle der stets mangelhaften (Farb-)Filter unschädlich zu machen. Ferner sollte nun auch das Licht der Erregerlinie nach dem Prinzip des Monochromators aus dem Quecksilberspektrum herausgeblendet werden. Demnach besteht die ganze Apparatur aus drei Teilen: 1. Aus der Vorzerlegung, die das Primärlicht monochromatisiert; 2. aus der Nachzerlegung, die den Eintritt des gestreuten Erregerlichtes in den Spektrographen verhindert und 3. aus dem Spektrographen als Hauptzerlegung, in dem endlich die photographische Platte dem Streuspektrum exponiert wird. Die Justierung aller drei Teile in sich und gegeneinander ist ziemlich mühsam und

<sup>1)</sup> H. CONRAD-BILLROTH, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. W. REITZ, Z. Elektrochem. 43 (1937) 292.

muß mit großer Sorgfalt durchgeführt werden (siehe unten). Deshalb und um bei lichtempfindlicheren oder zur Fluorescenz neigenden Substanzen keine Schwierigkeiten zu haben, wird im sichtbaren Spektralbereich gearbeitet.

- 1. Die Hauptzerlegung. Als Aufnahmegerät wird der große Spektrograph der Firma Zeiss mit Försterlingschem Dreiprismensatz verwendet; und zwar üblicher Weise mit der mittleren Kamera (1:4.5, f=27 cm), in der eine etwas größere Lineardispersion zustandekommt, wie in unserer "Normalapparatur" (Lehrspektrograph von Zeiss), in der die flüssigen Substanzen untersucht werden. Wenn besondere Lichtstärke gewünscht wird — wie es z. B. auch während des Ausbaues der Apparatur der Fall war — wird die kleine Kamera (1:2, f=11 cm) benützt. Der Kollimator besitzt bekanntlich bei einer Brennweite von f=30 cm ein Öffnungsverhältnis von 1:5. Da trotz erheblicher Lichtstärke bei vielen Festkörpern (z. B. Stickstoffverbindungen) mit außerordentlich langen Belichtungszeiten gerechnet werden muß, sind im Innern des Spektrographen mit großer Sorgfalt geeignete Blenden anzubringen, um störende Reflexe zu vermeiden; denn das an der Substanzoberfläche reflektierte Primärlicht löst in der Optik der Nachzerlegung immer noch soviel diffuses Streulicht gleicher Frequenz aus, daß das auf diese Art in den Spektrographen gelangende Erregerlicht bei längeren Expositionszeiten infolge solcher Reflexe störende Überstrahlungen auf der photographischen Platte hervorrufen wiirde.
- 2. Die Nachzerlegung. An Hand der Abb. 1 sei in einer gegenüber unserer ersten Mitteilung (loc. cit.) etwas abweichenden Weise die Funktion der Nachzerlegung erläutert. Es handelt sich dabei um ein einfaches Prismenspektroskop, das zwischen streuender Substanz und Hauptzerlegung angeordnet wird: Seine Optik  $L_8$ ,  $P_3$ ,  $L_9$  (Abb. 1) entwirft monochromatische Bilder der leuchtenden Substanzoberfläche in der Ebene des Eintrittsspaltes der Hauptzerlegung. Aus jedem dieser Bilder, die entsprechend der Dispersion gegeneinander verschoben sind, wird durch den Spalt ein schmaler Streifen ausgeblendet, der nun seinerseits im Spektrographen zur Abbildung und Aufnahme gelangt. Von der durch das Prisma  $P_3$  und durch die Brennweiten der beiden Linsen  $L_8$  und  $L_9$  gegebenen Lineardispersion der Nachzerlegung sowie von der Breite der Substanzoberfläche hängt nun Lage und Breite jenes Spektralbereiches ab, dessen Licht Eingang in den Spektrographen findet. Für die beiden "Grenzfarben" ist der

Strahlengang in der Abb. 1 eingezeichnet ( $g=\operatorname{gr\ddot{u}n},\ b=\operatorname{blau}$ ). Licht verschiedener Wellenlänge, das in den Spektrographen gelangen kann, stammt also von verschiedenen Stellen der Substanzoberfläche; für die beiden Grenzfarben g und b sind es die Bilder bei 2g bzw. 1b, die gerade auf den Spalt fallen: ihnen sind auf der Substanzoberfläche die Stellen 1 für blau und 2 für grün zugeordnet. Für die anderen Farben innerhalb des Spektralbereiches sind es entsprechende Stellen zwischen 1 und 2. Durch seitliches Verschieben der strahlenden Fläche (der Substanz) hat man es also in der Hand, den im Spektrographen abzubildenden Spektralbereich zu verändern.

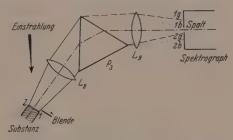


Abb. 1. Die Nachzerlegung, schematisch.

Somit ergibt sich folgendes:

- a) Sollen von Hge ( $\lambda=4358$  Å) erregte Raman-Spektren untersucht werden, wird man als Grenzfarben die Linien Hge und Hgc ( $\lambda=5461$  Å) bzw. Hga,b ( $\lambda=5780$  Å) wählen; mit ihrem Lichte läßt sich auch bequem justieren (verkehrter Strahlengang!)<sup>1</sup>).
- b) Das störende Licht der Erregerlinie Hge, daß also nur vom Rande der Substanzoberfläche bei 1 (blaue Grenzfarbe!) in den Spektrographen gelangen kann, wird nun nach vollendeter Justierung am Eintritt in den Spalt in der Weise verhindert, daß man statt die Substanz zu bewegen die in der Abb. 1 angedeutete Blende in der Pfeilrichtung solange in den Strahlengang schiebt, bis das blaue Bild 1b der nun beweglichen Kante 1 über den Spalt hinweggewandert ist (in Abb. 1 nach abwärts).

Man wird natürlich bestrebt sein, trotz Abblendung der Erregerlinie auch die niederen Raman-Frequenzen beobachten zu können. Wieweit dies möglich ist, hängt von der Qualität der Abbildung in

<sup>1)</sup> Vgl. etwa A. W. Reitz, Z. physik. Chem. (B) 33 (1936) 383.

1b ab. Abgesehen von der Verwendung guter Optik hat man sehr sorgfältig zu justieren: man stellt ein Mikroskop mäßiger Vergrößerung auf das Bild des Kollimatorspaltes in der Plattenebene im Lichte der Linie Hge ein, bildet die Blendenkante 1 zwischen die Spaltbacken ab und justiert auf gleiche Schärfe der Blenden mit der Spaltkante; dazu versieht man den Träger von  $L_9$  zweckmäßig mit einer Feineinstellung. Ebenso muß natürlich die Blende mit mikrometrischer Verschiebung versehen sein; die Einstellung ändert sich mit der Breite des Kollimatorspaltes.

Es genügt übrigens, nur die Blende scharf abzubilden: die Substanzoberfläche kann sich knapp hinter der Blende befinden.

- d) Die Lichtstärke der Nachzerlegung ist durch die des Kollimators vorgegeben. Als geeignet erwiesen sich die Objektive eines Zeiss-Feldstechers; sie erzeugten in Verbindung mit einem 60°-Flintglasprisma (3 cm Kantenlänge) auch die gewünschte Lineardispersion (siehe oben).
- e) Die Einstrahlung muß auf der Substanzoberfläche eine überall konstante Flächenhelle bewirken; andernfalls würde der wahre Intensitätsverlauf im Streuspektrum gefälscht werden, da ja die einzelnen Streulinien nicht an einer und derselben Stelle, sondern jeweils an einer anderen Stelle der Substanzoberfläche beobachtet werden.
- 3. Die Vorzerlegung. Dieser Teil der Apparatur soll auf der Oberfläche der Versuchssubstanz einen Lichtfleck passender Größe von a) möglichst vollkommener, spektraler Reinheit und von b) möglichst hoher und c) über den ganzen Querschnitt konstanter Intensität erzeugen.

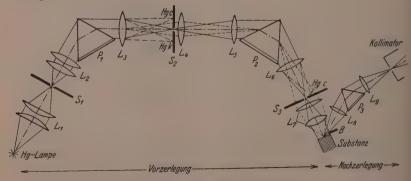


Abb. 2. Die Festkörperanordnung.

Zu a). Wesentliche Schwierigkeiten ergeben sich aus drei Gründen: Einmal schließt im Spektrum der Quarz-Quecksilberdampflampe an das blaue Triplet ein längerwelliges, ziemlich kräftiges Kontinum an, das deshalb die Beobachtung der Frequenzen mit kleinem Av besonders stört, weil - zweitens - zur Aufrechterhaltung der notwendigen hohen Lichtstärke der Eintrittsspalt S<sub>1</sub> (Abb. 2) der Vorzerlegung sehr breit gemacht werden muß (etwa 2 mm). So ergibt sich die Forderung nach hoher Dispersion, die einerseits durch die ziemlich große Brennweite von L3 und andererseits durch die Wahl einer stark dispergierenden Prismensubstanz erreicht wird. Der Brennweite wird durch den Betrag der praktisch noch zulässigen Öffnungsverhältnisse eine Grenze gesetzt (etwa 30 cm). Als Prismenfüllung dient Zimtsäureäthylester  $(C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot OC_2H_5)$  mit einer mittleren Dispersion  $n_F - n_C = 0.02827$  (bei 18°)<sup>1</sup>), deren starke Temperaturabhängigkeit jedoch Temperierung des Versuchsraumes auf etwa ±0.5° notwendig macht. Drittens genügt infolge der starken diffusen Streuung in der Optik, besonders im Prisma P1 die einfache Zerlegung nicht; es mußte noch eine zweite ( $L_5$  bis  $S_3$ , Abb. 2) vor der Streusubstanz eingebaut werden.

Zu c). Gleichmäßige Intensitätsverteilung auf der Substanzoberfläche ist sichergestellt, wenn dorthin ein Querschnitt des Strahlenganges scharf abgebildet wird, für den selbst das Erfülltsein dieser Bedingung noch angenommen werden darf. Als einen solchen Querschnitt darf man sicher die Öffnung der Linse  $L_3$  ansehen; er wird im wesentlichen durch  $L_4$  nach  $P_2$  und von dort im wesentlichen durch das System  $L_7$  verkleinert auf die Substanzoberfläche abgebildet. Es ist klar, daß die gleichzeitige exakte Verwirklichung der beiden ineinander geschachtelten Abbildungsfolgen  $S_1 - S_2 - S_3$  und  $L_3 - P_2$ -Substanzoberfläche sehr sorgfältiges Justieren erfordert.

Zu b). Hohe Lichtstärke wird dadurch erreicht, daß man einmal — wie schon erwähnt — mit ziemlich breiten Spalten  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , ferner mit großen Öffnungsverhältnissen arbeitet und endlich bei der Abbildung von  $L_3$  auf die Substanzoberfläche eine starke Verkleinerung anwendet. Als Lichtquelle dient eine dauernd belüftete Hg-Lampe (Ulbrich, Jena) in Vertikallage, die bei 80 Volt mit einer Belastung von 6 A brennt und so dimensioniert ist, daß ihr Lichtbogen bei Abbildung auf  $S_1$  (etwa 1:1) voll ausgenützt wird. Das durch  $S_1$ 

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen 2 (1923) 981.

Z. physikal. Chem. Abt. B. Bd. 46, Heft 3.

hindurchtretende Lichtbündel füllt das System  $L_2$  (Öffnungsverhältnis etwa 1:2) voll aus. Alle übrigen Linsen-, Prismen- und Spaltöffnungen sind so bemessen, daß praktisch nirgends Licht durch Vignettierung verloren geht. Die Abbildung von  $L_3$  auf die Substanzoberfläche erfolgt im Maßstabe von etwa 8:1.

Eine Beleuchtung der Blende B würde eine störende Überexposition der Erregerlinie im Streuspektrum zur Folge haben; eine verschiebbare Blende, die man knapp hinter  $P_2$  von rechts — im Sinne der Strahlenrichtung — passend in den Strahlengang bringt, behebt allfällige diesbezügliche Mängel der Justierung (Zentrierung des Lichtfleckens auf der Substanz). Ferner zeigt sich, daß die untere Frequenzgrenze noch beobachtbarer Raman-Streulinien nicht so sehr

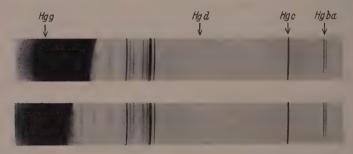


Abb. 3. p-Oxybenzaldehyd, aufgenommen mit weitem (oben) und engem (unten) Vorzerlegungsspalt  $S_2$ .

von der Qualität der Nachzerlegung, die leicht ausreicht, bestimmt wird; maßgebend ist vielmehr, bis zu welchem Grade das vorerwähnte Lampenkontinuum rotwärts von Hge abgeblendet werden kann. Jeder Gewinn in dieser Richtung geht auf Kosten der Lichtstärke. Abb. 3 zeigt zwei Aufnahmen an p-Oxybenzaldehyd, das eine Mal bei normaler, das zweite Mal bei sehr guter Ausblendung des Kontinuums. Man sieht deutlich, daß hierbei noch die Frequenzen mit  $\Delta v = 451$ , 416, 264 cm<sup>-1</sup> beobachtbar werden; die Kontinuumgrenze rückt von 550 nach 170 cm<sup>-1</sup>. Die zugehörigen Belichtungszeiten sind 3 und 12 Stunden. Im Durchschnitt betragen die Expositionszeiten 30 bis 40, in manchen Fällen aber auch bis 100 Stunden.

Die erwähnte Ausblendung wird mit Hilfe der "rotseitigen" Backe des Spaltes  $S_2$  bewirkt. Hinsichtlich der Achromasie der Optik der Vorzerlegung ist grundsätzlich keine hohe Anforderung zu stellen,

da volle Abbildungsschärfe nur für die unmittelbare Umgebung der Linie Hge notwendig ist; trotzdem arbeitet die Apparatur erst zufriedenstellend, seit die ursprünglich für die Systeme L2 bis L4 verwendeten Menisken durch Achromate (Zeiss, Jena) ersetzt wurden. Hierbei war wohl der bessere sonstige Korrektionszustand dieser Linsen maßgebend. Entscheidend ist ferner die Wahl der zweiten Komponente des Systems  $L_7$ : Wir verwenden den Kondensor I c der optischen Schuldemonstrationseinrichtung von Zeiss.

Die Versuchssubstanz ist in einem zylindrischen Glasrohr von etwa 10 mm lichter Weite, das mit der vorderen plan-verschmolzenen Stirnfläche exponiert wird, untergebracht. Die geringste notwendige Kristallpulvermenge beträgt weniger als 1 cm<sup>3</sup>.

Die ganze Anordnung ist zwecks Aufrechterhaltung der präzisen Justierung auf einer einzigen starren Eisenkonstruktion aufgeschraubt.

Schließlich sei noch etwas über die Füllung der Prismen P, und P<sub>2</sub> (Kantenlänge 9 cm) gesagt. Zimtsäureäthylester neigt zur Polymerisation, die durch Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, wie auch durch Wärme beschleunigt wird. Das schwach rot gefärbte Polymerisat absorbiert das blaue Licht kräftigst. Zum Schutz gegen die U.V.-Einstrahlung wird eine 2 mm dicke Glasplatte der Schmelze GG 13 von Schott und Gen., Jena, vor P1 eingebaut. Trotzdem ist die Prismenfüllung von Zeit zu Zeit zu filtrieren (nicht destillieren!) unter gleichzeitigem Ausspülen der Hohlprismen mit Chloroform.

## B. Einige Anwendungsbeispiele.

1. p-Oxybenzaldehyd ist ein Beispiel dafür, daß man - abgesehen von der Schwierigkeit, die ganz tiefen Frequenzen zu erfassen mit dieser Kristallpulvermethode ein Spektrum ebenso vollständig ermitteln kann, wie mit der Normalapparatur, in der das Streuspektrum an der geschmolzenen Substanz gewonnen wurde. Im folgenden sind einander gegenübergestellt die Beobachtungen von I. Bonino und MANZONI¹) an einer Methanollösung, von II. KAHOVEC und KOHL-RAUSCH<sup>2</sup>) an der Schmelze und III. das aus den Spektren der Abb. 3 abgeleitete Ergebnis.

<sup>1)</sup> G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, La Ricerca Sci. VIII/2 (1937) Nr. 5/6. 2) L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 119.

Ι		_	_	-	····· .	, · <del>_</del>	642 (1)	`_
$\Pi$	209 (0)	$332 \left(\frac{1}{2}\right)$	405 (1 b)	441 (0)	505 (00)	598 (2)	637 (3)	710(0)
Ш	264	(1 b)	416 (3)	451 (2)		604 (3)	644 (3)	716 (00)
I		832 (1)	857 (2)		1026 (2)	1156 (4)	1214 (1)	
II	807 (00)	830 (1)	857 (4)	940 (00)	1010 (00)	1153 (9)	1208 (4b)	1279 (3)
Ш	795 (00)	$837 \left(\frac{1}{2}\right)$	862 (4)	946 (00)	1011 (00)	1163 (10)	1216 (6)	1283 (6)
Ι	_	_	1462 (0)	1586 (4)	1601 (6)	1678 (5)		
II	1338 (0)	1390 (2)	1440 (3)	1573 (8)	1596 (12 b)	1668 (7b)		
Ш	$1314 \left(\frac{1}{2}\right)$	1391 (1?)	1451 (6)	158	4 (13)	1663 (8)		

Die Frequenz e-1390 fällt zusammen mit f-1448; nach dem Intensitätsverhältnis in II zu schließen, wäre jedoch die Erklärung als f-Linie nicht zutreffend. Eigenartig ist es, daß im Festkörperspektrum die Frequenz 1584, die von g, f, e erregt auftritt, nach ihrem Aussehen zu schließen keine Doppellinie ist. Sie ist zwar wegen ihrer hohen Intensität etwas verbreitert, zeigt aber keinerlei Struktur; dabei ist die Dispersion in der Apparatur III merklich größer als in II (Abstand Hge bis Hgd in II 12, in III 16 mm)\*).

2. Antipyrin und Pyramidon. Beide Substanzen wurden schon vor längerer Zeit von Bonino und Manzoni<sup>1</sup>) in Lösung gemessen; im kristallisierten Zustand wurden mit der Methode der komplementären Filter von Canals und Peyrot<sup>2</sup>) beide Substanzen von Taboury<sup>3</sup>) Antipyrin bearbeitet. Hier sollte die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, auf spektralem Wege diese beiden so ähnlich gebauten Moleküle auch dann zu unterscheiden, wenn die gebrauchsfertige, durch irgendein Bindemittel in Tablettenform gebrachte käufliche Apothekerware zur Untersuchung herangezogen wird. Zur Entscheidung dieser Frage wurde einerseits an solchen Tabletten beobachtet, die ohne jede sonstige Vorbehandlung nur zu Pulver zerrieben wurden, andererseits an reinster käuflicher Substanz,

<sup>\*)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Mittlerweile wurden auch Aufnahmen am Aldehyd mit der Filtermethode (Hgh-Erregung) durchgeführt, um die CH-bzw. OH-Frequenzen zu ermitteln. Es ergaben sich die Frequenzen 2023 ( $\frac{1}{2}$ ), 2752 (00), 2870 (0), 2960 (0), 3045  $\pm$  40 (2 ssb), 3157 (2 sb). Die meisten dieser Linien dürften als Ober- bzw. Kombinationstöne zu erklären sein. Von Interesse erscheint vorwiegend die abnorme Breite der Linie 3045, die für eine Überlagerung der aromatischen CH-Frequenz durch eine Bande spricht, vielleicht handelt es sich um die wegen Scherenbindung stark erniedrigte OH-Bande.

G. B. Bonino und R. Manzoni-Ansidei, Memoria R. Accad. Bologna IX/1 (1933/34).
 E. Canals und P. Peyrot, C. R. Acad. Sci. Paris 206 (1938) 1179.
 F. J. Taboury, Bull. Soc. chim. France [5] 5 (1938) 1394.

die im Falle des Antipyrins überdies noch zweimal im Hochvakuum destilliert wurde (0.005 mm, 170° bis 180° Luftbadtemperatur). Die reinen Substanzen waren gekennzeichnet: Antipyrin, Fp. 112° bis 113° (Lit. 113°); Pyramidon, Fp. 108° bis 109° (Lit. 108°); sie wurden sowohl in der hier beschriebenen Festkörperapparatur  $F_1$  (Hge-Erregung) als in der mit komplementären Filtern arbeitenden Apparatur  $F_2$  (Hgk-Erregung) spektroskopiert.

Reinstes Antipyrin:  $F_1$ , Pl. 448, t = 48;  $F_2$ , Pl. 182, 183, 188, t=27, 12, 22 Stunden; insgesamt n=66 Streulinien. Ergebnis:

 $\Delta v = 320 \ (00) \ (k); 508 \ (00) \ (k); 586 \ (2) \ (k); 613 \ (2) \ (k); 643 \ (2) \ (k);$ 732 (3b) (k, e); 773 (1) (k, e); 859 (3) (k, e); 926 (2) (k, e); 986 (5) (k, e); 1008 (7) (k, e); 1055 (4) (k, e); 1082  $(\frac{1}{2})$  (e); 1102 (3b) (k, e); 1138  $(\frac{1}{2})$ (k, e); 1160  $\binom{1}{2}$  (e); 1187  $\binom{2}{2}$  (k, e); 1231  $\binom{6}{2}$  (k, e); 1302  $\binom{4}{2}$  (k, e); 1326 (10) (k, i, f, e); 1371 (2) (k, e); 1405 (5) (k, e); 1452 (4) (k, e); 1488 (1) (k, e); 1588 (12) (k, f, e); 1656 (10) (k, i, e); 2582 (0) (k); 2745 (0) (k); 2813 (0) (k); 2923 (8) (k, e); 2959 (2) (k); 2990 (3) (k, e); 3070 (10)  $(k, i, e); 3161 (\frac{1}{2}b) (k, e).$ 

Reinstes Pyramidon:  $F_1$ , Pl. 446, 447, t = 60, 91;  $F_2$ , Pl. 185, t=50; insgesamt n=60 Streulinien.

 $\Delta \nu = 500 \, (\frac{1}{2}) \, (k, e); \, 605 \, (2) \, (k, e); \, 643 \, (2) \, (k, e); \, 677 \, (0?) \, (e); \, 818$ (1 b) (k, e); 884 (1) (k, e); 958 (1) (k, e); 998 (8) (k, e); 1023 (1) (k, e);  $1040 \ (\frac{1}{2}) \ (e); \ 1074 \ (\frac{1}{2}) \ (e); \ 1100 \ (3) \ (k, e); \ 1134 \ (2) \ (k, e); \ 1170 \ (3)$ (k, e); 1199 (1b) (k, e); 1312 (8) (k, f, e); 1344 (8) (k, f, e); 1406 (3) (k, e); 1439(3)(k, e); 1494(1)(k, e); 1593(8)(k, f, e); 1626(5)(k, e); 1664(1b) (e); 2593 (00) (k); 2639 (00?) (k); 2779 (2) (k); 2823 (2) (k); 2863 (0) (k); 2928 (10) (k, i, e); 2970 (3) (k, e); 3024 (3) (k); 3070 (6) (k, i, e); 3169 (0?) (k).

Die Aufnahmen an den nicht vorbehandelten pulverisierten Tabletten waren natürlich wegen Untergrundes von wesentlich geringerer Qualität; auf die zahlenmäßige Wiedergabe der Spektren wird daher verzichtet.

In Abb. 4 sind in den obersten vier Zeilen unter a, b die am reinen Antipyrin und Pyramidon, unter a' und b' die an den Tabletten gewonnenen Spektren eingetragen. Vergleicht man a und b miteinander, so ist eine im Hinblick auf den geringen Unterschied der Strukturen bemerkenswerte Verschiedenheit der Spektren festzustellen; durch die Zeichen \* und o wird auf die wesentlichsten Unterschiedsmerkmale verwiesen. Trotz der minderen Qualität der Spektren 190 A. W. Reitz

a' und b' sind diese Merkmale auch in ihnen vorhanden und erlauben die Unterscheidung der käuflichen Apothekerware, so daß die eingangs gestellte Frage im bejahenden Sinn beantwortet werden kann.

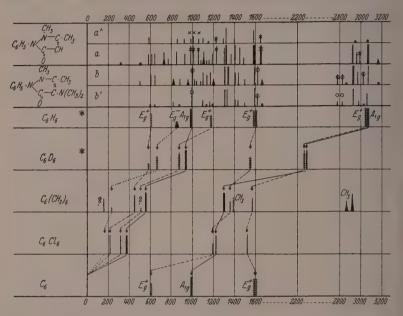


Abb. 4. Im oberen Teil die Raman-Spektren von Antipyrin (a,a') und Pyramidon (b,b'). Im unteren Teil der spektrale Übergang:  $C_6H_6 \longrightarrow C_6D_6 \longrightarrow C_6(CH_3)_6 \longrightarrow C_6Cl_6 \longrightarrow C_6$ -Radikal.

3. Hexamethyl- und Hexachlorbenzol. Beide Substanzen wurden bereits von Dadieu, Kohlrausch und Pongratz bearbeitet; Hexamethylbenzol¹) als Lösung in  $CCl_4$  und  $HCCl_3$ , Hexachlorbenzol²) als Lösung in  $C_2Cl_4$ , als Pulver und im geschmolzenen Zustand. Ihre Ergebnisse stehen insofern mit den von Murray und Andrews erhaltenen nicht im Einklang, als letztere Autoren wesentlich mehr Linien fanden. Mit Rücksicht auf das theoretische Interesse, das den Spektren dieser hochsymmetrischen Körper entgegenzubringen ist, schien eine Nachprüfung des Sachverhaltes von Wert zu sein. Murray

<sup>1)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. 65 (1934) 6.

<sup>2)</sup> A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch u. A. Pongratz, Mh. Chem. 61 (1932) 426.

und Andrews<sup>1</sup>) untersuchten  $C_6Cl_6$  ebenfalls als Lösung in  $CCl_4$ , als Pulver und im geschmolzenen Zustand,  $C_6(CH_3)_6$  nur in der Schmelze, wobei über starke Fluorescenz geklagt wird.

Hexamethylbenzol wurde vor der Aufnahme viermal der Wasserdampfdestillation unterworfen und zweimal im Hochvakuum sublimiert (0°005 mm, 120° bis 130° Luftbadtemperatur). Fp. 166° bis 167° (Lit. 166°). Aufnahmen:  $F_1$ , Pl. 463 und 465, t=51, und 50 Stunden, das zweitemal mit engem Vorzerlegungsspalt.  $F_2$ , Pl. 195, t=34; die Substanz wird gelbstichig und absorbiert im Violett. Das Ergebnis wird mit dem früher an Lösungen erhaltenen verglichen (I in  $CCl_4$ , II in  $HCCl_3$ , III krist.).

```
verdeckt 527 (1/2?)
                                                                                        1296 (4)
 I \Delta \nu =
                                                                         550 (4)
\Pi \Delta \nu =
                                            454 (4)
                                                                         549 (6)
                                                                                        1290 (4)
     A_{r} = 155 (3?) (e) \quad 229 (\frac{1}{2}) (e) \quad 456 (1) (e) \quad 508 (\frac{1}{2}) (e) \quad 561 (8) (e)
                                                                                        1298 (10) (k, f, e)
 I \Delta \nu = 1366 (2)
                             1385 (2)
                                               1569 (1b)
                                                                    2870 (1)
                                                                                          2913 (1)
II
     \Delta \nu = 1366 (2)
                             1380 (2)
                                               1564 (1b)
                                                                    2870 (1)
                                                                                          2926 (1b)
                                                                    2865 (2 b) (k, e)
III \Delta v = 1362 (k, e)
                             1390 (2) (k, e) 1572 (3) (k, e)
                                                                                          2915 (4b) (k, e)
```

Die früheren Ergebnisse werden also durch III vollkommen bestätigt; von den von Murray und Andrews zusätzlich angegebenen Linien: 313 (0), 343 (1), 378 (0), 575 (1), 783 (1), 1153 (1), 1251 (0), 1323 (0), 2985 (0) wurde keine gefunden, obwohl z. B. 561 hier die Intensität 8, dort nur 2 hat.

Hexachlorbenzol wurde vor der Aufnahme zweimal im Hochvakuum destilliert (0.005 mm, 160° bis 170° Luftbadtemperatur). Fp. 231° (Lit. 231°). Aufnahmen:  $F_1$ , Pl. 457, 461, 464, t=48, 48, 72, zuletzt mit engem Vorzerlegungsspalt.  $F_2$ , Pl. 191, 194, t=36, 8 Stunden. Wieder wird das Ergebnis mit dem früher erhaltenen verglichen (I geschmolzen, II Pulver, III Lösung in  $CCl_4$ , IV Kristallpulver).

```
I \Delta \nu = 215 (4)
                           322 (4)
                                            375 (8)
                                                           1190 (1)
                                                                             1230(3)
                                                                                               1490 (2)
II \Delta \nu = 218 \, (1)
                          324(2)
                                            374 (4)
                                                           1177 (0)
                                                                             1212 (2)
                                                                                               1517 (1)
III \Delta \nu = \text{verdeckt } 321 (2)
                                            377 (4)
                                                          1182 \left(\frac{1}{3}\right)
                                                                            1219 (3)
                                                                                               1503 (2b)
IV \Delta \nu = \text{verdeckt } 323 (6) (k, e) 379 (10) (e) 1196 (2) (k, e) 1226 (6) (k, e) 1519 (5) (k, g, f)
```

Wiederum bestätigen die Ergebnisse in IV die früher erhaltenen; überraschenderweise traten zwei unerwartet hohe Obertöne 2450  $(\frac{1}{2})$   $(k) \sim 2 \cdot 1226$  und 3010 (00)  $(k) \sim 2 \cdot 1519$  auf. Nicht gefunden wurden die von Murray und Andrews angegebenen zusätzlichen

<sup>1)</sup> J. W. Murray und D. H. Andrews, J. chem. Physics 2 (1934) 119.

Linien: 166 (1) (im verdeckten Bereich), 275 (0), 344 (0), 414 (0), 937 (0), 970 (0), 1014 (0), 1433 (0), 1572 (0), 1617 (0); dabei wird dort 1515 (2), hier 1519 (5) angegeben, so daß Spektrum IV das besser durchexponierte ist.

In Abb. 4 ist der Übergang der Raman-Spektren von  $C_6H_6$  nach dem Radikalspektrum  $C_6$  graphisch dargestellt. Im letzteren können sich nur die Ramanaktiven Kettenfrequenzen um 600  $(E_g^+)$ , 990  $(A_{1g})$  und 1600  $(E_g^+)$  bemerkbar machen; daher müssen vier Frequenzen nach Null gehen, und zwar  $E_g$ , die tiefste Frequenz der Klasse  $A_{1g}$  und die zwei tiefsten der Klasse  $E_g^+$ .

Deutet man in  $C_6D_6^{-1}$ ) das polarisierte, in  $C_6(CH_3)_6$  und  $C_6Cl_6$  das jeweils intensivste Linienpaar (556 und 1295 bzw. 376 und 1222) als zu  $A_{1g}$  gehörig und erinnert man sich daran, daß alle methylierten Benzole (vgl. Kohlrausch und Pongratz, loc. cit.) ein den inneren Schwingungen der Methylgruppe entsprechendes Spektrum

1397 (6) 1445 (3b) 2728 (1) 2862 (4) 2916 (8b) 3019 (4) aufweisen, dann ist mindestens für einen Teil der Frequenzen von Abb. 4 die Zuordnung eindeutig. In  $C_6(CH_3)_6$  gehören die Frequenzen 1385, 2867, 2918 zur Methylgruppe (1445, 2728, 3019 blieben unbeobachtet). Der zu den Ramanaktiven Kettenschwingungen des Radikals  $C_6$  führende Linienzug, ebenso wie der von  $A_{1g} \sim 992$  nach  $\emptyset$  führende kann dann nicht anders geführt werden, als wie dies in Abb. 4 geschehen ist.

Nimmt man ferner — was aber durchaus nicht zwingend ist — an, daß die nicht ebene Schwingung  $E_g^-$  in Molekülen mit schweren Substituenten tiefer liegt als die ebenen Schwingungen, dann ist auch für die restlichen drei tiefen Frequenzen der spektrale Übergang eindeutig.

Der ganze in Abb. 4 geschilderte spektrale Übergang zeigt neuerlich, daß von den, von Murray und Andrews angegebenen zusätzlichen Frequenzen der überwiegende Teil keinen Platz in den durch die Auswahlregeln auf wenige Linien beschränkten Spektren von  $C_6X_6$  finden kann.

Bemerkt sei noch, daß die in  $C_6Cl_6$  und  $C_6(CH_3)_6$  zu  $A_{1g}$  zugeordneten Frequenzen keine reellen Lösungen für die Kraftwerte

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Z. B.: A. LANGSETH und R. C. LORD, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 16 (1938) 1938. W. R. ANGUS, C. K. INGOLD und A. H. LECKIE, J. chem. Soc. London 1936, 925.

Studien zum Raman-Effekt. 116: Die neue Kristallpulverapparatur. 193

geben, wenn man diese aus dem Wilsonschen Ansatz (Valenzkraftsystem)  $n_1^2 + n_2^2 = \frac{F}{M} + \frac{f}{\mu} \, ; \quad n_1^2 n_2^2 = \frac{F f}{M \, m} \, ; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$ 

zu rechnen versucht. Daß diese Frequenzen aber die richtige Größenordnung haben, sieht man an dem Ergebnis der folgenden Rechnung: Mit den für  $C_6H_6$  giltigen Kraftwerten  $F=7^{\circ}58, f=5^{\circ}02 \cdot 10^{\circ}$  Dyn/cm erhält man aus obigen Formeln bei Einsetzen von  $m(CH_3)=15$  bzw. m(Cl)=36 die als grobe Näherung aufzufassenden Wertepaare 1454 und 552 bzw. 1294 und 338, denen die beobachteten Werte 1295 und 556 bzw. 1222 und 376 gegenüberstehen.

Herrn Dr. habil. L. Kahovec habe ich für die chemische Vorbehandlung der hier besprochenen Substanzen zu danken. Die ursprünglich von der Firma Zeiss in dankenswertester Weise als Leihgabe zur Verfügung gestellten Bestandteile (Linsen, optische Bänke, Reiter), die den Umbau und die Vervollkommnung der hier beschriebenen Festkörper-Apparatur ermöglichten, konnten später dank der Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft angekauft werden.

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

# Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VI.

Schallabsorptions- und Dispersionsmessungen an  $CH_4$ , COS und ihren Mischungen mit Zusatzgasen.

Von

A. Eucken und S. Aybar 1). (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 30. 4. 40.)

Es wird die zur Energieübertragung Translation  $\rightleftharpoons$  Schwingung im Mittel erforderliche Zeit mittels der Methode der Schallabsorption und Dispersion für  $CH_4$  und COS sowohl im reinen Zustand wie bei Zusatz von Fremdgasen zwischen  $20^{\circ}$  C und  $400^{\circ}$  C untersucht. Die früher in den Arbeiten I bis V erhaltenen Resultate, daß man auch bei Vorhandensein mehrerer angeregter Normalschwingungen keine Andeutung verschiedener Einstellzeiten für die einzelnen Schwingungen erhält, und daß Zusatzgase dann besonders wirksam sind, wenn eine chemische Reaktion zwischen Grundgas und Zusatzgas möglich ist, werden auch hier bestätigt. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten werden jetzt auch prozentual höhere Fremdgaszusätze verwandt, wobei sich zeigt, daß die früher zur Berechnung des Einflusses des Zusatzgases benutzte Mischungsformel abzuändern ist. Es erweisen sich dann auch Edelgase im allgemeinen wirksamer als das Grundgas, wenn auch wesentlich weniger als chemisch aktive Zusatzgase. Eine Erklärung dieser Tatsache wird gegeben.

### 1. Einleitung.

Die vorangehenden Arbeiten 2) über die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen hatten das zunächst unerwartete Ergebnis, daß sowohl bei den reinen Gasen  $CO_2$  und  $N_2O$  als auch bei ihren Mischungen (mit He,  $H_2$ ,  $H_2O$  usw.) für die gesamte Schwingungswärme eine einheitliche glatte Dispersionskurve mit einer einheitlichen Einstellungsdauer resultierte, obwohl diese Molekeln mehrere voneinander verschiedene Normalschwingungen besitzen.

D 7.
 I.: A. EUCKEN und R. BECKER, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 219.
 II.: A. EUCKEN und R. BECKER, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934) 235. III.: A. EUCKEN und H. JAACKS, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 85. IV.: A. EUCKEN und E. NÜMANN, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 163. V.: L. KÜCHLER, Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 199.

Da beim  $CO_2$  und  $N_2O$  die beiden hauptsächlich angeregten Frequenzen, die Knickschwingung und die symmetrische Valenzschwingung, sehr nahe im Verhältnis 1:2 stehen, wurde der obige Befund durch einen sehr erleichterten Energieaustausch zwischen diesen beiden (hauptsächlich für die Molwärme ins Gewicht fallenden) Schwingungen infolge des Vorhandenseins einer Resonanz zwischen der ersten Oberschwingung der Knickschwingung und der Valenzschwingung gedeutet  $^1$ ).

Um diese Anschauung zu prüfen, galt es nun solche Gase zu untersuchen, deren Normalfrequenzen keine derartige einfache Resonanz aufweisen. In erster Linie kamen zu diesem Zweck in Frage  $CH_4$  mit den Frequenzen 2915, 3022 (3), 1304 (3), 1520 (2) cm $^{-1}$  und COS mit den Frequenzen 2079, 859 2, 521 5 (2) cm $^{-1}$  Im Hinblick hierauf befaßt sich die vorliegende Arbeit mit den Stoßanregungen in diesen Gasen sowohl im reinen Zustand als auch bei Zusatz einiger Fremdgase, die schon in den früheren Arbeiten I bis V Verwendung gefunden hatten.

Außerdem sind einige Messungen an  $\overline{CO_2}-CO$ -Mischungen ausgeführt worden, um den von J. Metter angegebenen  $\beta_{AB}$ -Wert 4) nachzuprüfen, der mit Rücksicht auf, die hier bei der COS-CO-Mischung erhaltenen Ergebnisse merkwürdig klein erschien.

#### 2. Meßtechnisches.

## a) Die Apparatur.

Die zu vorliegenden Messungen verwandte Apparatur war die gleiche wie die schon in IV beschriebene. Zur Erzeugung der Ultraschallwellen wurden die nach der in V beschriebenen, bisher sehr gut bewährten Methode platinierter Quarze mit folgenden Dimensionen

- 1. Kreisplatte, Dicke 6.2 mm, Durchmesser 2.5 mm, 467 kHz;
- 2. Quader, 4.6 · 30 · 30 mm³, 607 kHz;
- 3. Quader, 14.7 · 30 · 30 mm<sup>3</sup>, 203 kHz.

Die Quarze 1 und 2 wurden mit dem Sender, dessen Schaltung in V und der Quarz 3 mit dem Sender, dessen Schaltung in III angegeben sind,

A. EUCKEN und L. KÜCHLER, Z. techn. Physik 12 (1938) 517.
 J. P. COOLEY, Astrophys. J. 62 (1935) 73.
 R. G. DICKENSON, R. T. DILLON und F. RASETTI, Physic. Rev. 34 (1929) 582.
 P. F. BARTUNEK und E. F. BARKER, Physic. Rev. 48 (1935) 516.
 J. METTER, Acta Physicochemica URSS. (IV) 6 (1938) 845.

angeregt. Da die Quarze 1 und 2 nicht monochromatisch schwangen, und die Frequenzen aller Quarze sich ein wenig mit der Temperatur änderten, wurde bei jeder Messung die Frequenz durch einen geeichten Radioempfänger geprüft und auf 0.5% genau gemessen.

Da bei der gegenwärtigen Arbeit im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen das Hauptgewicht auf Absorptionsmessungen lag und bei diesen die Justierung des Reflektors eine große Sorgfalt erfordert, wurde sie ständig nachkontrolliert und beim Auftreten geringer Unregelmäßigkeiten von Neuem eingestellt.

#### b) Herstellung der Versuchsgase.

Als Grundgase wurden, wie bereits erwähnt, hauptsächlich  ${\it CH_4}$  und  ${\it COS}$  benutzt.

COS wurde nach der Reaktionsgleichung

$$SO_2 + 3 CO \rightleftharpoons COS + 2 CO_2$$

aus SO<sub>2</sub> und CO mit Holzkohle als Katalysator bei 420° C hergestellt. Nach Einstellung des stöchiometrischen Mischungsverhältnisses von SO2 und CO mittels zweier Strömungsmanometer wurde das Gasgemisch in einem elektrisch geheizten Ofen langsam über Holzkohle geleitet. Die Reaktion verlief annähernd quantitativ; außer Spuren der Ausgangskomponenten enthielt das austretende Gasgemisch Verunreinigungen an  $CS_2$  und  $H_2S$ . Zur Reinigung des COS wurde das Rohgas durch ein U-Rohr mit Kupferspänen geleitet und dann durch drei Waschflaschen mit 33% iger Natronlauge, eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, ein U-Rohr mit Phosphorpentoxyd und drei Ausfriertaschen, von denen die erste mit Eiskochsalzmischung, die zweite mit gekühltem Alkohol von -60° C und die dritte mit flüssiger Luft gekühlt war<sup>1</sup>). Das in der letzten Ausfriertasche kondensierte COS enthielt als hauptsächliche Verunreinigung nur noch Luft. Um auch diese zu entfernen, wurde es in eine an der Apparatur angeblasene Ausfriertasche umkondensiert; durch mehrfaches Umdestillieren im Vakuum bei  $-70^{\circ}\,\mathrm{C}$  wurden die letzten Spuren von Luft, CO2 und CS2 entfernt. Die Reinheit wurde durch Dampfdruckmessungen geprüft. Das so hergestellte Gas wurde dann (zur Vermeidung einer photochemischen Zersetzung) in mit schwarzem Papier umhüllten Vorratsgefäßen aufbewahrt.

Die Gase  $CH_4$ ,  $CO_2$ , CO,  $O_2$ ,  $H_2$  und  $N_2$  wurden Stahlflaschen entnommen. Die Reinigung dieser Gase wurde folgendermaßen ausgeführt:

 ${
m CH_4}$  wurde durch zwei enge mit Glaswolle gefüllte und auf – 80° C gekühlte Glasfallen geleitet, in der erwähnten mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriertasche kondensiert und dann mehrmals im Vakuum umdestilliert.

CO<sub>2</sub> wurde wie in V gereinigt.

 ${\cal H}_2$  und COwurden unter Kühlung mit flüssiger Luft über Aktivkohle geleitet.

O2 wurde ebenfalls durch Tiefkühlung getrocknet.

<sup>1)</sup> Zu dieser Darstellungsmethode siehe A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Leipzig 1938. S. 153.

 $N_2$ wurde vor der Tiefkühlung zur Entfernung restlicher  $\mathcal{O}_2\text{-}\mathrm{Spuren}$ über glühende Kupferspäne geleitet.

He und Ar entstammten den im Institut im gereinigten Zustand vorhandenen Gasvorräten.

Die Gasgemische wurden dann in der in III angegebenen Weise hergestellt.

# c) Die Auswertung der Versuchsergebnisse.

Bei den nach der Absorptionsmethode ausgeführten Messungen handelt es sich, wie schon in IV und V dargelegt wurde, nur um die Bestimmung der Lage des Absorptionsmaximums durch relative Messungen der Absorptionsstärke bei verschiedenen Drucken<sup>1</sup>). Das

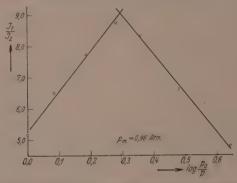


Abb. 1. Bestimmung des Druckes maximaler Schallabsorption bei COS (101° C).

Verfahren ist verhältnismäßig einfach, liefert aber trotzdem gegenüber den erheblich umständlicheren Dispersionsmessungen recht genaue Angaben für die Einstelldauer  $\beta$ : Während nämlich allen auf Grund von Dispersionsmessungen erhaltenen  $\beta$ -Werten eine Ungenauigkeit von 10 bis 15% zukommt. schwanken die aus der Absorptionsmethode erhaltenen Werte höchstens um 5%. Insbesondere ist die Absorptionsmethode auch für hochprozentige Mischungen sehr geeignet, weil sie keine genaue Kenntnis der Abweichung vom idealen Gaszustand erfordert. Man erhält hier die Einstelldauer  $\beta$  (bezogen auf 1 Atm. Gasdruck) unmittelbar aus  $p_{\max}$ , dem Druck maximaler Absorption nach der Formel²):  $\beta = \frac{p_m}{2\pi r} \sqrt{\frac{(C_{r_0} + R) C_{r_0}}{(C_{r_0} + R) C_{r_0}}}, \qquad (1)$ 

<sup>1)</sup>  $p_{\max}$  und  $r_{\max}$  sind gemäß  $r_{\max} = r$   $p_{\max}$  (r = Frequenz des Schwingungs-quarzes) miteinander gekoppelt. 2) IV, S. 175.

wobei  $C_{r_{\pi}}$  die bei unendlich hoher Frequenz gemessene,  $C_{r_0}$  die bei r=0, also die statisch gemessene Molwärme bei konstantem Volumen und R die Gaskonstante bedeuten.

Als Beispiel für die Auswertung der Messungen möge Abb. 1 dienen, auf welcher das Verhältnis  $J_{1/}J_2$  aufeinander folgender Galvanometerausschläge innerhalb einer einzelnen Messungsreihe (d. h. das für die Schallabsorption charakteristische Dekrement  $J_1/J_2$ ) in seiner Abhängigkeit vom jeweiligen Druck p dargestellt ist, wobei als Abszisse der Logarithmus des Verhältnisses  $p_0/p$  gewählt wurde ( $p_0$  = Druck bei der ersten Messungsreihe). Der Druck  $p_{\rm max}$ , an welcher der Maximalwert des Dekrements erreicht wird, wurde in der aus Abb. 1 ersichtlichen Weise durch eine Extrapolation gewonnen. Die durchgezogenen beiden Geraden in Abb. 1 wurden so gezeichnet, daß diese gegenüber einer durch ihren Schnittpunkt gehenden Achse symmetrisch sind. Man sieht, daß die Lage des Maximums auf diese Weise sehr leicht und verhältnismäßig genau zu bestimmen ist.

Bei Gasmischungen liefert Gleichung (1) an Stelle von  $\beta$  eine durchschnittliche Einstelldauer  $\beta$ , wenn man an Stelle der Molwärmen  $C_{r_0}$  und  $C_r$  die entsprechenden durchschnittlichen Molwärmen:

$$\begin{split} \tilde{C}_{v_0} &= C_{v \; \text{Gas}} (1 - \gamma) + \gamma \, C_{v_0 \, \text{Zusatz}} \\ \tilde{C}_{v_\infty} &= C_{v_\infty \; \text{Gas}} (1 - \gamma) + C_{v_\infty \; \text{Zusatz}} \end{split}$$

einführt ( $\gamma = Molenbruch$ ).

Dabei kann — entsprechend der Natur der Mehrzahl der von uns benutzten Zusatzgase — zunächst angenommen werden, daß bei diesen keine Dispersion auftritt, daß also  $C_{v_0 \, {\rm Zusatz}} = C_{v_\infty \, {\rm Zusatz}}$  gesetzt werden kann. Als Endergebnis der Messungen ist nun von Interesse eine Einstelldauer  $\beta_{AB}$ , die der Desaktivierung angeregter (schwingungsfähiger) Molekeln A durch Zusammenstöße mit der Molekeln des Zusatzgases AB entspricht. Um diese Einstelldauer  $\beta_{AB}$  aus  $\beta_{AA}$ , der Einstelldauer im reinen Gas A und  $\beta$  auszurechnen, wurde in den vorhergehenden Arbeiten die Formel 1)

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1 - \gamma}{\beta_{AA}} + \frac{\gamma}{\beta_{AB}} \tag{2}$$

benutzt, die aber nur dann richtig ist, wenn  $\beta$  auf dieselbe Grundgaskonzentration bezogen ist, wie  $\beta_{AA}$ , also nicht auf den gleichen Ge-

<sup>1)</sup> II, S. 250.

samtdruck. Bezieht man aber  $\hat{\beta}$  auch auf 1 Atm. Gesamtdruck, so gilt folgende korrigierte Formel:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{(1-\gamma)^2}{\beta_{AA}} + \frac{\gamma(1-\gamma)}{\beta_{AB}}.$$
 (3)

Auch auf Grund der Definition von  $\beta_{AA}$  und  $\beta_{AB}$  (vgl. Gleichung (6) und (9) in II, S. 148 und 250) gelangt man nicht zu Gleichung (2), sondern zu Gleichung (3).

Im Hinblick auf die grundsätzliche Bedeutung der Gleichung (3) für die Gewinnung richtiger  $\beta_{AB}$ -Werte aus den gemessenen  $\beta$ - und  $\beta_{AA}$ -Werten wird im folgenden kurz eine Ableitung der Formel (3) mitgeteilt:

Die Desaktivierung der angeregten Molekeln A (von der Konzentration  $c_{A_1}$ ) erfolgt sowohl durch die Zusammenstöße mit anderen (unangeregten) Molekeln A (Konzentration  $c_A$ ) als auch durch die Zusammenstöße mit den Molekeln des Zusatzgases (Konzentration  $c_B$ ). Daher ist es zweckmäßig, für jeden dieser Vorgänge zunächst eine gesonderte Reaktionsgleichung hinzuzuschreiben [vgl. hierzu III, S. 96, Gleichung (6)]:

$$\frac{dc_{A_1}^{AA}}{dt}\!=\!k_{01}^{AA}c_{A_0}\!\cdot\!c_A\!-\!k_{10}^{AA}c_{A_1}c_A\,,\qquad \frac{dc_{A_1}^{AB}}{dt}\!=\!k_{01}^{AB}c_Bc_{A_0}\!-\!k_{10}^{AB}c_Bc_{A_1}\,.$$

Die gesamte Abnahme der angeregten Molekeln A ergibt sieh durch eine einfache Addition:

$$\begin{split} \frac{dc_{A_1}}{dt} &= \frac{dc_{A_1}^{AA}}{dt} + \frac{dc_{A_1}^{AB}}{dt} = k_{01}^{AA}c_A^2 - k_{10}^{AA}c_A^2\frac{c_{A_1}}{c_A} + k_{01}^{AB}c_Bc_{A_0} - k_{10}^{AB}c_Bc_A\frac{c_{A_1}}{c_A} \\ &= (1-\gamma)^2\left(k_{01}^{AA} - k_{10}^{AA}\frac{c_{A_1}}{c_A}\right)c^2 + \gamma(1-\gamma)\left(k_{01}^{AB} - k_{10}^{AB}\frac{c_{A_1}}{c_A}\right)c^2 \end{split}$$

wenn man die Gesamtkonzentration c einführt und  $c_{A_0} \approx c_A = (1-\gamma)c_0$  sowie  $c_B = \gamma \cdot c$  setzt.

Diese Formel ist nun auf die Gestalt der für ein reines Gas A geltende Gleichung

$$\frac{dc_A^{AA}}{dt} = \left(k_{01}^{AA} - k_{10}^{AA} \frac{c_{A_1}}{c_A}\right)c_A^2$$

zu bringen, indem man setzt:

$$\begin{split} k_{\text{01}} = & (1-\gamma)^2 \, k_{\text{01}}^{AA} + (1-\gamma) \, \gamma \, k_{\text{01}}^{AB}, \\ \bar{k}_{\text{10}} = & (1-\gamma)^2 \, k_{\text{10}}^{AA} + (1-\gamma) \, \gamma \, k_{\text{10}}^{AB}. \end{split}$$

Da nun für ein reines Gas (III, S. 96) gilt:

$$\frac{1}{\beta_{AA}} = (k_{10}^{AA} - k_{01}^{AA})c,$$

und entsprechend für ein hypothetisches Gas, bei dem nur Zusammenstöße zwischen den Molekeln A und B stattfinden bzw. wirksam sind:

$$\frac{1}{\beta_{AB}} = (k_{10}^{AB} - k_{01}^{AB})c$$

resultiert für die Mischung

$$\frac{1}{\beta} = (\overline{k}_{10} - k_{01})c = [(1 - \gamma)^2 k_{10}^{AA} + (1 - \gamma)\gamma k_{10}^{AB} - (1 - \gamma)^2 k_{01}^{AA} - (1 - \gamma)\gamma k_{01}^{AB}]c$$
 und damit unmittelbar Gleichung (3).

Die Einstelldauer  $\beta_{AB}$  ist wie  $\beta_{AA}$  und  $\beta$  vom Druck abhängig, soll aber von  $\gamma$ , dem prozentualen Gehalt der Mischung an dem betreffenden Zusatzgas, unabhängig sein 1). In der Tabelle 1 sind einige entsprechende Meßergebnisse an  $COS-N_2$ - und COS-Ar-Mischungen bei Zimmertemperatur zusammengestellt.

Tabelle 1. Gegenüberstellung der  $\beta_{AB}$ -Werte nach Formel (3).

Gas, Gasmischung	$\bar{\beta} \cdot 10^6$ bei $p = 1$ Atm.	$eta_{AB} \cdot 10^6$ bei $p = 1$ Atm nach Gleichung (3)
COS	$1.67 (= \beta_{AA})$	Name to the same of the same o
COS, 8'46 % N <sub>2</sub>	1.45	0.41
COS, 50.3 % N <sub>2</sub>	1'31	0.40
COS, 19'58% Ar	1.82	. 0.88
COS, 45.9 % Ar	2.42	1.01

Wie dort aus der dritten Spalte zu ersehen ist, erweisen sich die nach Gleichung (3) berechneten  $\beta_{AB}$ -Werte in der Tat als von  $\gamma$  praktisch unabhängig ²). Dieser experimentelle Befund, daß  $\beta_{AB}$  von  $\gamma$  unabhängig ist, bestätigt gleichzeitig, die der gesamten Theorie zugrundeliegende Annahme, nach der die Energieübertragungen durch Zweierstöße erfolgen.

Die Berechnung der Zahl der für die Energieübertragung wirksamen Zusammenstöße  $Z^*$  einer Molekel aus der Zahl der überhaupt stattfindenden Stöße Z geschah wie in IV mittels der Beziehung  $Z^*=\beta\cdot Z$ , wo sich die Stoßzahl Z aus der auf 1 Atm. Druck bezogenen gaskinetischen Formel

$$Z=2\,c\left(rac{arDelta_1+arDelta_2}{2}
ight)^2\left\lceilrac{(M_1+M_2)\,2\,\pi\,R\,T}{M_1\cdot M_2}
ight
ceil^{1/2}\left(1+rac{C_{12}}{T}
ight)$$

ergibt. Hierbei bedeuten  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  die Durchmesser des stoßenden und gestoßenen Teilchens,  $M_1$  und  $M_2$  die diesbezüglichen Molgewichte,

 $<sup>^1)</sup>$  II, S. 250.  $^2)$  Dagegen würde sich mittels Gleichung (2) eine recht erhebliche Veränderlichkeit mit  $\gamma$  und zugleich eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der Absolutwerte von  $\beta_{AB}$ ergeben. Die in früheren Arbeiten (II, S. 245 und IV, S. 178) erhaltenen Ergebnisse, nach denen in einigen Fällen (z. B. bei Verwendung von Arals Zusatzgas)  $\beta_{AB} > \beta_{AA}$ angegeben wurde, sind daher nicht zutreffend.

 $C_{12}$  die Sutherlandsche Konstante für die am Stoß beteiligten Partner, also  $C_{12} = C_1$  bei reinen Gasen bzw.  $C_{12} = \sqrt{C_1 \cdot C_2}$  bei Gasmischungen, wenn noch  $C_2$  die Sutherlandsche Konstante der zweiten Mischungskomponente darstellt<sup>1</sup>). Bei der Auswertung von Z gelangten folgende Daten zur Verwendung:

Tabelle 2. Molekulardurchmesser und Sutherlandsche Konstanten.

	$CH_4$	COS	$CO_2$	CO	$N_2$	02	$H_2$	Ar	He
· 10° cm ²)	34·0	37·0	33·2	32·1	32·0	29.6	27·8	30	26·0
	164	338 ³)	273	100	105	125	80	142	80

## 3. Ergebnisse.

## a) Dispersionsmessungen.

Abb. 2 zeigt die Dispersionskurve der Schwingungswärme  $C_s$  von  $CH_4$  bei 300° C und Abb. 3 die von COS bei 109° C. Die ausgezogenen Kurven sind nach den aus den Absorptionsmessungen ermittelten  $\beta$ -Werten gezeichnet; die gezeichneten Punkte stellen die Ergebnisse der Wellenlängenmessungen dar. Wie man sieht, liegen

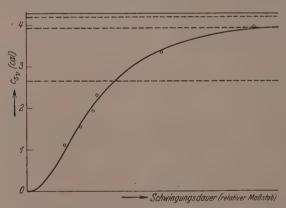


Abb. 2.  $CH_4$  bei 302° C. Abhängigkeit der Schwingungswärme von der Schallfrequenz.

<sup>2)</sup> Die angegebenen Werte sind aus den Daten für  $b_{7}$  (Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. III, 1. Teil, S. 105) nach Trautz und Binkele berechnet.

<sup>1)</sup> Die Beziehung  $VC_1\cdot C_2=C_{12}$  ist nur bei Gasen gleicher Symmetrie verwendbar, im Falle Dipol-Quadrupol gilt  $C_{12}=0.733~VC_1\cdot C_2$ .

<sup>3)</sup> Ist nach der Rankineschen Beziehung  $C=T_k/1^*12$  berechnet. Siehe Herzfeld, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. III, Tl. 2, Abschn. IV.

die nach der Dispersionsmethode gemessenen Punkte, abgesehen von kleinen Schwankungen innerhalb der Fehlergrenze, auf den ausgezogenen Kurven. Die beiden Methoden liefern auch in diesen Fällen für die Einstelldauer  $\beta$  einen einzigen Wert für die gesamten Schwingungsenergien. Diese Gase waren nun, wie in der Einleitung erwähnt, deshalb ausgewählt und untersucht worden, weil hier bei diesen Gasen die Schwingungszahlen der einzelnen Normalschwingungen weder in Grund- noch in Obertönen Resonanzen aufweisen und damit eine Aussicht bestand, vielleicht zwei oder drei verschiedene Einstelldauern  $\beta$  zu beobachten. Im Gegensatz dazu beobachtet man jedoch

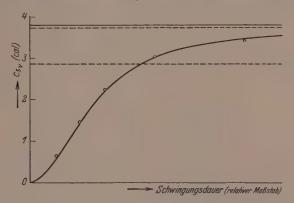


Abb. 3. COS bei 109°C. Abhängigkeit der Schwingungswärme von der Schallfrequenz.

auch hier nur einen praktisch einheitlichen  $\beta$ -Wert. Die aus den Dispersionsmessungen zu berechnenden Ergebnisse für  $\beta$  und  $Z^*$  sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Die Ergebnisse der Dispersionsmessungen mit reinem  $CH_4$  und COS.

1	2	3	1 4	5	1 (	3	7
	T (k		Zahl	Druck-	$\beta \cdot p$	$Z^*$	
Gas		(kHz)	der Mes- sungen	intervall (Atm.)	Grenzwerte	Mittel- wert	wirksame Stoßzahl
$CH_4$	477	463	3	3.00-0.65	6.83- 5.90	6.20	5500
$CH_4$ $CH_4$	573 575	460	3 4	3·1 —0·63 4·07—0·68	6.68— 5.10 6.50— 5.0	5·89 5·63 5·76	4 2 6 0
COS	382	202	5		13.0 —10.9	11.7	9800

## b) Absorptionsmessungen.

Die Meßergebnisse, die mittels der Absorptionsmethode erhalten wurden, sind in der Reihenfolge ihrer Ausführung in Tabelle 4 zusammengestellt. Spalte 4 enthält die Zahl der einzelnen Meßpunkte, die zur jeweiligen Bestimmung des  $p_{\rm max}$ -Wertes aufgenommen wurden (siehe Abb. 1) und Spalte 5 das Druckintervall, in dem diese Meßpunkte enthalten sind. Die Angaben der übrigen Spalten sind an Hand des bisher Gesagten ohne weiteres verständlich.

Tabelle 4. Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Gas bzw. Gas- mischung	<i>T</i> (°K)	(kHz)	Zahl der Messungen	Druck- intervall	$p_m$ (in Atm.)	$\overline{\beta} \cdot 10^7 \text{ bei}$ $p = 1 \text{ Atm.}$	$\beta_{AB} \cdot 10^7$ bei $p = 1$ Atm.	Z*
1	$CH_{A}$	382	604	7	3.02 —1.02	2.62	8.4		8400
2	$CH_{A}$	473	600	8	3.50 -0.596	1.79	6.7	-	5700
3	$CH_{\Lambda}$	595	596	9	3.57 —0.66	1.12	5.14		3700
4	$CH_{\Lambda}$	626	594	8	2.54 -0.41	1.06	4.9		3400
5	$CH_4$ , 7.3% $H_2$	374	604	8	3.33 -1.17	2.21	7.1	1.7	2760
6	$CH_4$ , 7.3% $H_2$	472	600	8	2.13 -0.527	1.33	5.0	0.95	1 290
7	CH4, 7.3 % H2	575	595	7	1.600.31	0.76	3.2	0.46	550
8	CH <sub>4</sub> , 1% CO <sub>2</sub>	382	604	6	3.08 —1.37	2.23	7.25	0.52	460
9	CH <sub>4</sub> , 1% CO <sub>2</sub>	481	600	7	2.20 -0.64	1.47	5.22	0.35	240
10	CH4, 1% CO2	578	595	8	1.86 -0.39	0.98	4.3	0.22	140
11	COS	293	203	7	2.47 -0.48	1.42	16.7		17700
12	COS	374	202	7	1.90 -0.44	0.96	12.4		10300
13	COS	475	201	9	1.35 -0.30	0.72	10.0	_	6600
14	COS, 8'46 % N <sub>2</sub>	293	203	8	2.19 -0.66	1.29	14.5	, 4.1	3600
15	COS, 50.3 % N <sub>2</sub>	292	203	8	2.44 -0.73	1.34	13.2	4.0	3 5 0 0
16	COS, 50.3 % N <sub>2</sub>	474	201	8	1.52 -0.303	0.79	8.8	2.2	1300
17	COS, 19.6% Ar	293	203	7	2.406-0.96	1.69	18.2	9.8	7650
18	COS, 45.9 % Ar	291	203	7	2.86 -0.90	2.30	23.8	10.1	7850
19	COS, 19.6% Ar	482	201	7	1.98 -0.363	0.552	7.5	2:34	1 200
20	COS, 28.4 % O,	1 293	203	7	3.19 -0.53	1.15	12.2	3.8	3 200
21	COS, 20.2% CO	292	203	7	2.20 -0.70	0.883	9.2	2.3	2000
22	COS, 6.7 % He	293	203	8	2.26 -0.263	0.683	7.9	. 0.8	1250
23	COS, 2.5% H <sub>2</sub>	293	203	5	1.000.24	0.266	3.1	t = 0.08	200
24	CO., 17% CO	290	203	6	4.14 -1.02	— ¹)		·	-
25	CO <sub>2</sub> , 14.3% CO	292	203	7	5.13 -0.974	3.57	3.28	7.75	6 200

<sup>1)</sup> Kein Maximum.

Zunächst sei bemerkt, daß die Absorptionskurven in der Mehrzahl der Fälle ein einziges ausgeprägtes Maximum zeigen, woraus sich ergibt, daß auch bei den nach dieser Methode untersuchten Gasmischungen eine praktisch einheitliche Einstelldauer  $\beta$  und daher auch ein  $\beta_{BA}$  existiert.

Eine Ausnahme bilden nur zwei verschiedene ( $CO_2-COS$ )-Mischungen, deren bei 293° erhaltenen Messungsergebnisse in Tabelle 4 nicht angeführt sind. Die Mischungskomponenten besitzen hier im Gegensatz zu den vorigen Fällen bereits beide eine merkliche Schwingungswärme. Die Abb. 4, die wie Abb. 1 die Stärke der Absorption in Abhängigkeit vom Druck der Gasmischung zeigt, läßt vielleicht in der angedeuteten Weise ein zweites Maximum erkennen. Abb. 5, bei der nur

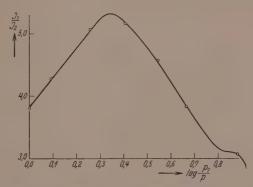


Abb. 4. Bestimmung des Druckes maximaler Schallabsorption bei einer zu 70 % aus COS bestehenden  $(COS-CO_2)$ - Mischung bei Zimmertemperatur.

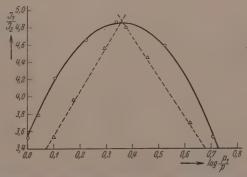


Abb. 5. Bestimmung des Druckes maximaler Schallabsorption einer 50 % igen  $(COS-CO_2)$ -Mischung bei Zimmertemperatur im Vergleich zu einer ebensolchen Bestimmung von reinem COS (---).

das Mischungsverhältnis (53% COS, 47% CO2) ein anderes ist als in 4 (70% COS, 30% CO2), weist kein erkennbares zweites Maximum auf, was daran liegen kann, daß ein solches rechts außerhalb des Meßbereiches liegt oder daß es mit dem ersten Maximum zusammenfällt und von diesem nicht mehr getrennt werden kann. Für diese letzte Möglichkeit könnte die Tatsache, daß das Maximum von Abb. 5 bei weitem das flachste ist, das beobachtet wurde, herangezogen werden¹). Die einzelnen Maxima können aber hier den Einzelkomponenten der Gasmischung zugeordnet werden; das weniger ausgeprägte Maximum der Abb. 4 ist dann wohl dem COS zuzuordnen, da dieses sein Schwingungsquant auch im reinen Zustand leichter abgibt als das CO<sub>2</sub>, so daß man das COS-Maximum rechts vom CO<sub>2</sub>-Maximum erwarten durfte. Einen direkten Beitrag zu der Frage, wie der Energieübergang auf die einzelnen Normalschwingungen einer Molekel erfolgt, liefert dieses Beispiel aber nicht, da jenes Maxima dem CO2, das andere dem COS zugeschrieben werden muß. Für den  $\beta_{AB}$ -Wert, den man aus dem Hauptmaximum für die Schwingungsanregung des  $CO_2$  durch COS-Stöße ermittelt, erhält man  $\beta_{AB}=0.37\cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec^{-1}}$ (berechnet aus  $\beta = 1.41 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ ).

Die Wirksamkeit der Zusatzgase ist meistens verschieden, jedoch sind bei allen Mischungen die  $\beta_{AB}$ -Werte (berechnet nach Gleichung (3)) kleiner als die für die reinen Gase gültigen  $\beta_{AA}$ -Werte reiner Gase. Bemerkenswert ist der Umstand, daß dieses Ergebnis auch für Ar als Zusatzgas gilt, während bei diesem früher (wegen der Verwendung der Formel (2) an Stelle der Formel (3))  $\beta_{AB}$  größer gefunden wurde als  $\beta_{AA}$ . Vielleicht läßt sich dieser Befund dadurch deuten, daß die  $\beta_{AB}$ -Werte gegenüber Argon gewissermaßen als die normalen anzusehen sind; die Vergrößerung derselben beim Zusammenstoß einer angeregten mit einer unangeregten COS-Molekel ließe sich dann dadurch erklären, daß hier an Stelle einer Desaktivierung häufig nur ein Übergang eines Schwingungsquants von der einen zur anderen Molekel stattfindet, wodurch die der Messung zugängliche gesamte Lebensdauer eines Schwingungsquants (ohne Rücksicht auf seinen Träger) erhöht wird.

Sieht man von diesem Effekt ab, der numerisch nicht allzu bedeutend ist, so werden im großen ganzen die von Eucken und Becker entwickelten Vorstellungen?) bestätigt, nach denen die Wirksamkeit eines Zusatzgases besonders groß ist, wenn es eine ausgesprochene chemische Affinität zu dem Grundgas besitzt.

Eine besonderen Hinweises bedürfen noch die mit CO als Zusatzgas ausgeführten Messungen. Nachdem sich gezeigt hatte, daß dieses Gas beim COS nur

<sup>1)</sup> Dies zeigt deutlich die zum Vergleich in Abb. 5 mit eingezeichnete Absorptionskurve von reinem COS (gestrichelt), deren Maßstab derart transformiert ist, daß die Maxima beider Kurven aufeinander fallen.
2) II, S. 260.

eine mäßige Erniedrigung der wirksamen Stoßzahl bewirkt, die jedenfalls erheblich geringfügiger ist, als die von J. Metter (a. a. O.) beim  $CO_2-CO$  erhaltene, wurden zur Nachprüfung dieses Befundes noch einige Absorptionsmessungen an  $CO_2-CO$ -Mischungen ausgeführt. Bei der ersten in Tabelle 4 angegebenen Messungsreihe befand man sich bereits jenseits des Absorptionsmaximums, während die zweite ein deutliches Absorptionsmaximum bei 3·57 Atm. lieferte, woraus sich  $\beta_{AB}=7\cdot7_5\cdot10^{-7}$  und  $Z^*=6200$ , also ein etwa 14 mal größerer Wert als der von Metter gefundene ergibt. Es zeigt sich dann, daß das CO auf die Desaktivierung des COS und  $CO_2$  in ähnlicher Weise einwirkt, indem beim  $CO_2$   $Z^*$  auf den achten, beim COS auf dem neunten Teil der für die reinen Gase gültigen Werte herabgesetzt wird. Da eine CO-Molekel etwas besser wirksam ist als eine  $O_2$ - und  $N_2$ -Molekel, soll hier ein (von Metter vermuteter) Einfluß des Dipolmomentes auf die Energieübergänge nicht ganz in Abrede gestellt werden; doch kann derselbe nur recht geringfügig sein.

Das He ist auch beim COS relativ gut wirksam. Die Erklärung hierfür bleibt die gleiche wie die in den früheren Arbeiten (III, S. 109); durch seine Kleinheit wird es dem He möglich sein, ziemlich weit in die gemeinsame Elektronenwolke der COS-Molekeln einzudringen.

Tabelle 5. Wirksame Stoßzahlen Z\* bei Zusammenstößen verschiedener Gasmolekeln.

Aus	gang	Mögliche nach dem Zu	$Z^*$	
$CH_4 \rightarrow$	$\leftarrow CH_4$	$\leftarrow CH_4$	$CH_4 \rightarrow$	8400
$CH_4 \rightarrow$	$\leftarrow H_2$	$\leftarrow CH_4$	$H_2 \rightarrow$	2700
$CH_4 \rightarrow$	$\leftarrow CO_2$	$CH_3C$	$OOH \rightarrow$	460
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow SCO$	< CO₂	$CS_2 \rightarrow$	17700
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow N_2$	$\leftarrow SC$	$N_2O \rightarrow$	3550
$OCS \rightarrow$	<b>←</b> O <sub>2</sub> .	<- CO	$SO_2 \rightarrow$	3200
$OCS \rightarrow$	<b>←</b> CO	← CO	$SCO \rightarrow$	2000
$OCS \rightarrow$	$\leftarrow$ $H_2$	← CO	$SH_2 \rightarrow$	)
	ode	r auch	200	
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow H_2$	$\leftarrow CS$	$H_2O \rightarrow$	J
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow Ar$	← SCO	$Ar \rightarrow$	7 7 5 0
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow$ He	$\leftarrow SCO$	$He \rightarrow$	1 250
$CO_2 \rightarrow$	<- CO₂	$\leftarrow CO_2$	$CO_2 \rightarrow$	50 000
$CO_2 \rightarrow$	<- CO	<b>←</b> CO	$CO_2 \rightarrow$	6200

In Tabelle 5 sind die Stoßzahlen  $Z^*$  der Grundgase  $CH_4$ , COS und  $CO_2$  mit den verschiedenen Zusatzgasen bei Zimmertemperatur noch einmal zusammengestellt. Spalte 2 gibt an, ob und welche Möglichkeiten eines chemischen Umsatzes zwischen den Stoßpartnern bestehen.

Die Kleinheit des  $Z^*$ -Wertes beim  $CH_4-CH_4$  läßt sich auf die größere Zahl der Grundschwingungen zurückführen, beim COS-COS gegenüber  $CO_2-CO_2$  dagegen auf die Unstabilität des Kohlenoxysulfides  $(2COS=CO_2+CS_2)$ . COS könnte mit  $N_2$  als Stoßpartner Kohlenmonosulfid und Stickoxydul bilden. Mit  $O_2$  als Zusatzgas zum COS würden vielleicht CO und  $SO_2$  entstehen, mit  $H_2$  entsprechend CO und  $H_2S$  oder auch CS und  $H_2O$ . Ferner kann COS mit CO die Carbonylgruppe austauschen, wie dies auch beim  $CO_2-CO$  der Fall sein dürfte.

## c) Die Temperaturabhängigkeit der Stoßzahlen.

Die Abb. 6, 7, 8 und 9 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Stoßzahlen. Extrapoliert man die Kurven nach beiden Seiten hin bis 293° K und 673° K, so erhält man zwischen diesen Temperaturen bei reinem  $CH_4$  und COS Temperaturfaktoren der Stoßzahlen (für  $CH_4$   $\frac{Z_{293}^*}{Z_{673}^*} = 4.0$ ; für COS  $\frac{Z_{293}^*}{Z_{673}^*} = 4.4$ ), die sich gut in die Zahlentafel 6 der Arbeit V einreihen lassen. Dagegen sind ihre Mischungen schlecht in diese Tabelle einzuordnen. Wenn auch die wirksamen Stoßzahlen bei den Mischungen bei Zimmertemperatur nicht sehr groß sind, sind doch ihre Temperaturfaktoren recht erheblich; eine Änderung der wirksamen Zusammenstoßzahlen zwischen Zimmertemperatur und  $400^{\circ}$  C um einen Faktor der Größenordnung 10 ist beinahe die Norm. Auffallend ist vor allem der abnorm hohe Temperaturfaktor bei den COS-Ar-Mischungen, der freilich nur durch eine einzige Messung belegt ist.

Um zu einem klaren Bilde hinsichtlich der vermuteten Korrelation zwischen den Absolutwerten der wirksamen Stoßzahlen und der Größe ihrer Temperaturabhängigkeit zu gelangen, wird es einerseits noch einer Vermehrung des Versuchsmaterials, andererseits aber auch einer eingehenderen theoretischen Analyse der verschiedenen Einzelfälle bedürfen.

# 4. Schlußfolgerungen.

Es ist nunmehr in dieser und den vorangehenden Arbeiten eine ganze Anzahl von reinen mehratomigen Gasen und Gasmischungen mittels der Schalldispersions- und Absorptionsmethode untersucht worden; wenigstens bei einem Teil der Versuchsobjekte hätte man

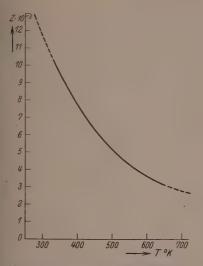


Abb. 6. Abhängigkeit der wirksamen Stoßzahlen von der Temperatur bei  $CH_4$ .

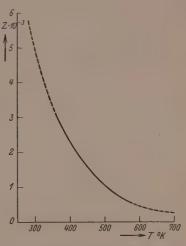


Abb. 7. Abhängigkeit der Stoßzahlen von der Temperatur bei  $CH_4-H_2$ .

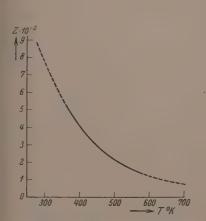


Abb. 8. Abhängigkeit der Stoßzahlen von der Temperatur bei  $CH_4-CO_2$ .

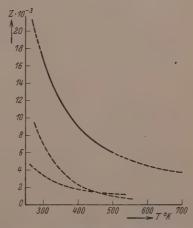


Abb. 9. Abhängigkeit der Stoßzahlen von der Temperatur bei COS, COS-Ar und  $COS-N_2$ .

von vornherein unbedingt verschiedene Relaxationszeiten  $\beta$  für den Energieübergang von der Translationsbewegung auf die einzelnen Schwingungen erwarten sollen, wenn die Energieübertragung wirklich direkt auf die einzelnen Normalschwingungen erfolgte. Tatsächlich wurde indessen kein deutliches Anzeichen einer einigermaßen erheblichen Verschiedenheit der Relaxationszeiten gefunden. Die nächstliegende Erklärung dieses Ergebnisses besteht nun wohl in der Annahme, daß der Übergang der Energie von der Translation im wesentlichen auf eine Normalschwingung erfolgt, und daß von dieser die Energie erheblich rascher an die übrigen Normalschwingungen abgegeben wird, so daß auf diese Weise die letzteren an die leicht anregbare Normalschwingung gewissermaßen gekoppelt sind. Wie nun in der nachfolgenden Arbeit K. Schäfers gezeigt wird, tritt bereits eine recht erhebliche Kopplung ein, d. h. die Dispersionskurve wird gegenüber der normalen nur unwesentlich deformiert, wenn die unter Aufnahme von Translationsenergie erfolgende Verwandlung eines kleinen Schwingungsquantes in ein anderes (größeres) nur etwa doppelt so rasch erfolgt, als die Stoßanregung der langsameren Schwingung. Diese Größenordnung des Verhältnisses der beiden Geschwindigkeiten erscheint aber durchaus plausibel, wenn man den allgemeinen Erfahrungssatz heranzieht, daß die Wahrscheinlichkeit einer gegenseitigen Umwandlung von Anregungsenergie in kinetische Energie um so größer ist, je geringer der Energieumsatz ist1). Man kann nun in roher Abschätzung diese Wahrscheinlichkeit dem Energieumsatz direkt proportional setzen und findet dann speziell im Falle des COS, daß die Valenzschwingung von der Frequenz 859'2 cm<sup>-1</sup> von der Knickschwingung von der Frequenz 521'5 cm<sup>-1</sup> aus durch Stöße  $\frac{521.5}{859.2-521.5} = 1.54$  mal leichter angeregt werden müßte als die Knickschwingung selbst. Günstiger noch gestaltet sich das Verhältnis, wenn man die Möglichkeit mit einbezieht, daß die Valenzschwingung auch von einer doppelt angeregten Knickschwingung (unter Rückbildung von Translationsenergie) ein Schwingungsquant beziehen kann; für obiges Verhältnis folgt dann 1043 – 8592 wobei freilich zu berücksichtigen ist, daß eine zweifach angeregte Schwingung — selbst wenn sie auf zwei Molekeln verteilt — erheblich

Vgl. hierzu A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik. Bd. I. 2. Aufl. S. 360.

seltener ist¹). Man gelangt also durch diese Betrachtung in der Tat zu der richtigen Größenordnung des Verhältnisses der in Frage kommenden Anregungswahrscheinlichkeiten und damit auch (unter Verwendung der Ergebnisse K. Schäfers) zu einer Erklärung der Geringfügigkeit der bisher gefundenen Abweichungen von der Normalgestalt der Dispersionskurve bei Vorhandensein mehrerer anregbarer Normalschwingungen.

1) Beim Vorliegen einer Resonanz zwischen dem doppelten Quant einer Knickschwingung und den einfachen einer Valenzschwingung wird das Verhältnis derart groß, daß die beiden Normalschwingungen den periodischen Änderungen der mittleren Translationsenergie praktisch im gleichen Rhythmus folgen; man kommt dann wieder auf den von Eucken und Küchler (loc. eit.) angenommenen Resonanzmechanismus für die Erklärung der einheitlichen Einstelldauern zurück.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.  ${\bf April} \ \ 1940.$ 

# Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VII.

Theorie der Schalldispersion bei Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen.

Von

#### Klaus Schäfer.

(Eingegangen am 30. 4. 40.)

Die Theorie der Schalldispersion, die von Kneser, Herzfeld und Rice sowie von Rutgers für den Fall gegeben wurde, daß nur eine Normalschwingung angeregt ist, wird auf den Fall übertragen, daß gleichzeitig mehrere Schwingungen merklich angeregt sind. Es ergibt sich, daß man ähnliche Dispersionskurven erhält wie im Falle einer einzigen Normalschwingung, daß man aber aus der wenn auch geringfügigen Abweichung der experimentell gefundenen Dispersionskurve von dem einfachsten Normaltyp, das Verhältnis der Einstelldauern für die einzelnen Normalschwingungen bestimmen kann. Dies wird an Hand eines konkreten Beispiels gezeigt. Die Theorie gestattet weiter ein einfaches Verständnis solcher Temperaturkoeffizienten der Einstelldauern, die bislang als abnorm bezeichnet werden mußten.

## Einleitung.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen der Schalldispersion in Gasen hatten die Bestimmung einer Relaxationszeit zum Ziel, die angab, innerhalb welcher Zeit im Mittel die zur Erreichung des Temperaturgleichgewichtes erforderliche Energie von der innermolekularen Schwingung auf die Translationsbewegung überging oder umgekehrt, je nachdem ob das Gas rasch angekühlt oder erwärmt wurde<sup>1</sup>). Die schnellen Temperaturveränderungen wurden durch adiabatische Kompressionen und Dilatationen der durch das Gas geschickten Ultraschallwelle erzeugt. Wird die Schwingungsdauer der Schallwellen mit der Relaxationszeit vergleichbar, so wird von dem Gase bei vorgegebener Größe der Temperaturveränderung nicht mehr der volle (der Gleichgewichtseinstellung entsprechende) Betrag an Schwingungsenergie aufgenommen bzw. abgegeben, sondern nur ein Bruchteil, der bei sehr hohen Frequenzen schließlich den Grenzwert Null erreicht. Die Molwärme  $C_v$  sowie  $C_p/C_v = C_v + R/C_v \equiv \varkappa$ und daher auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen  $U^2 = \varkappa \cdot p/\varrho$  werden infolgedessen Funktionen der Frequenz und zeigen

<sup>1)</sup> Siehe die in der voranstehenden Arbeit zitierten Arbeiten I bis V.

damit einen Dispersionseffekt. Die experimentell gefundenen Relaxationszeiten boten dann die Möglichkeit, festzustellen, durch welche physikalischen oder chemischen Eigenschaften der in dem Gase vorhandenen Molekeln die Schnelligkeit der Anregung oder Abklingung der Schwingungsenergie bedingt ist.

Unbefriedigend bei den bisher ausgeführten Untersuchungen war nun der Umstand, daß man es gewöhnlich mit Molekeln zu tun hat, die mehrere verschiedene innermolekulare Schwingungen enthalten, daß man es also auch mit einer entsprechenden Anzahl verschiedener Relaxationszeiten zu tun hat. Merkwürdigerweise hatte sich aber ergeben, daß die Schalldispersionskurven bei den bisher untersuchten mehratomigen Molekeln auch in den Temperaturgebieten, in denen bereits zwei Normalschwingungen beträchtlich angeregt sind, anscheinend einheitlich, d. h. praktisch mit solchen Kurven identisch sind, die man beim Vorhandensein nur einer Relaxationszeit erhält. Aus diesem Grunde konnten die Dispersionsmessungen nur an Hand einer Relaxationszeit diskutiert werden, obschon mehrfach nach einer Aufspaltung in zwei oder mehrere Relaxationszeiten gesucht wurde<sup>1</sup>).

Allerdings fehlte bisher noch eine exakte theoretische Behandlung der Schalldispersion im Falle mehrerer Relaxationszeiten und es bestand daher die Aufgabe, festzustellen, welche Änderungen die Dispersionskurve gegenüber ihrer einfachsten Gestalt tatsächlich erfährt, wenn man mehrere Relaxationszeiten berücksichtigt; vor allem mußte geprüft werden, ob diese Änderungen normalerweise überhaupt beträchtlich ins Gewicht fallen. Die vorliegende Arbeit ist darum der Untersuchung dieser Frage gewidmet. Dabei schließen wir uns nur zum Teil den Arbeiten von Rutgers<sup>2</sup>), Herzfeld Rice<sup>3</sup>) und Kneser<sup>4</sup>), die die Dispersion im Falle einer Relaxationszeit behandeln, an, da die Rechnung sich durch eine konsequente Weiterführung der von diesen Autoren benutzten Ansätze stark komplizieren würde.

# Berechnung der Dispersionskurve.

Um zunächst den Fall zu behandeln, daß wir es mit nur zwei Normalschwingungen und zwei Relaxationszeiten zu tun haben, führen wir folgende Temperaturen ein:

Siehe z. B. die voranstehende Arbeit VI von A. Eucken und S. Aybar.
 Rutgers, Ann. Physik (5) 16 (1933) 350.
 Herzfeld und Rice, Physic.
 Rev. 31 (1928) 691.
 Kneser, Ann. Physik (5) 11 (1931) 761; 12 (1932) 1015.

- 1. Die äußere Temperatur T der Translation und Rotation der Molekeln.
  - 2. Die innere Temperatur  $T_1$  der einen Normalschwingung.
  - 3. Die innere Temperatur  $T_2$  der zweiten Normalschwingung.

Im Temperaturgleichgewicht sind die Temperaturen T,  $T_1$  und  $T_2$  einander gleich, bei einer plötzlichen Änderung von T werden aber die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  mit einer gewissen Verzögerung der Änderung von T nachfolgen. Für die Geschwindigkeit, mit der sich die inneren Temperaturen der äußeren anzugleichen bestrebt sind, können wir setzen:

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{\beta_1} \cdot (T - T_1) \quad \text{bzw.} \quad \frac{dT_2}{dt} = \frac{1}{\beta_2} \cdot (T - T_2), \quad (1)$$

indem wir die Relaxationszeiten oder mittleren Einstelldauern  $\beta_1$  und  $\beta_2$  einführen. Wir haben hier angenommen, daß die Temperaturenergie direkt von der Translation in die einzelnen Normalschwingungen überfließt, weil dieser Fall noch am einfachsten zu behaudeln ist; wir werden später noch den Fall behandeln, daß die Temperaturenergie der Translation und Rotation zunächst nur in die eine Normalschwingung überfließt und von dieser dann in die zweite. Um einen aus der Reaktionskinetik gebräuchlichen Ausdruck zu verwenden, könnte man diese beiden Fälle als Einstellung der Temperatur der beiden Schwingungen durch Parallel- bzw. durch Folgereaktionen bezeichnen.

Der Ansatz (1) ist bei dem angenommenen Reaktionsmechanismus zweifellos zutreffend, solange die Temperaturdifferenz  $T-T_1$ bzw.  $T-T_2$  nicht zu groß wird, da man die Funktion  $dT_1/dt$  sicher in eine nach Potenzen von  $(T-T_1)$  fortschreitende Taylorsche Reihe entwickeln kann, deren höheren Glieder man bei kleinen  $T-T_1$  vernachlässigen kann und deren von  $T-T_1$  unabhängiges Glied verschwinden muß, da im Falle  $T = T_1$  die Temperatur  $T_1$  ihren Gleichgewichtswert erreicht hat und sich mit der Zeit nicht mehr ändern kann. Die Relaxationszeiten  $\beta$  sind natürlich Funktionen der Temperatur, da die innere Temperatur sich einer kleinen Änderung der äußeren Temperatur in einem höheren Temperaturgebiet sehr wohl mit einer anderen Geschwindigkeit anpassen kann als in einem Tatsächlich brauchen wir Gleichung (1) nur für kleine Temperaturänderungen, so daß ihrer Anwendung mit konstantem β-Werten nichts im Wege steht. Wir wollen darum die Gleichung (1) in eine Gestalt bringen, die die Anwendung auf kleine Temperaturänderungen sofort erkennen läßt; hierzu variieren wir (1) und erhalten: d(AT) = 1

 $rac{d(\Delta T_1)}{dt} = rac{1}{eta_1} (\Delta T - \Delta T_1)$  bzw.  $rac{d(\Delta T_2)}{dt} = rac{1}{eta_2} (\Delta T - \Delta T_2)$ , (1 a)

indem wir die kleinen Temperaturschwankungen  $\Delta T_r$  um die gemeinsame Gleichgewichtstemperatur einführen.

Die adiabatischen Kompressionen und Dilatationen des Gases durch die Ultraschallwelle der Frequenz  $\omega$  (=  $2\pi\nu$ ) bedingen ein periodisches Schwanken von  $\Delta T$   $\Delta T = C \cdot e^{i\omega t} \qquad (2)$ 

Die Größen  $\Delta T_1$  und  $\Delta T_2$  werden dann ebenfalls mit der Frequenz  $\omega$  oszillieren  $\Delta T_1 = A_1 \cdot e^{i\omega t}$  bzw.  $\Delta T_2 = A_2 \cdot e^{i\omega t}$ . (3)

Gehen wir mit dem Ansatz (3) in Gleichung (1a) ein, so erhalten wir:

$$i\omega\beta_1 \cdot A_1 = (C - A_1)$$
 bzw.  $i\omega\beta_2 \cdot A_2 = (C - A_2)$ , (4)

also  $A_1 = \frac{C}{1 + i\omega\beta_1} = \frac{C}{\sqrt{1 + \omega^2\beta_1^2}} e^{-i\delta_1}$ bzw.  $A_2 = \frac{C}{1 + i\omega\beta_2} = \frac{C}{\sqrt{1 + \omega^2\beta_2^2}} \cdot e^{-i\delta_2}$ mit  $\operatorname{tg} \delta_1 = \omega\beta_1 \quad \operatorname{bzw}. \quad \operatorname{tg} \delta_2 = \omega\beta_2.$ 

Für die Änderung der inneren Temperaturen kommt also

$$\Delta T_1 = \frac{C}{\sqrt{1 + \beta_1^2 \omega^2}} \cdot e^{i(\omega t - \delta_1)} \quad \text{bzw.} \quad \Delta T_2 = \frac{C}{\sqrt{1 + \beta_2^2 \omega^2}} \cdot e^{i(\omega t - \delta_2)}. \quad (5)$$

Das bedeutet, daß die inneren Temperaturen mit einer um  $\sqrt{1+\beta^2\omega^2}$  verkleinerten Amplitude und mit einer Phasenverzögerung  $\delta$  den Schwankungen der äußeren Temperatur folgen. Um zu einer reellen Lösung zu gelangen, können wir den Real- oder Imaginärteil von Gleichung (5) verwenden.

Wir wissen jetzt bereits, wie die inneren Temperaturen sich im Verhältnis zur äußeren Temperatur bei der Einwirkung der Schallwelle verhalten. Der Einfluß dieses Nachfolgens der inneren Temperatur auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwelle ist noch zu untersuchen. Hierfür gilt

$$\mathfrak{U}^2 = \frac{dp}{d\rho} \quad (\rho = \text{Dichte}) \tag{6}$$

oder wegen  $\varrho \cdot V = n \cdot M = \text{const.}$  bzw. dem daraus folgenden  $\varrho \, dv$ 

$$+ v d\varrho = 0 \qquad \qquad \mathfrak{U}^2 = \frac{dp}{d\varrho} = \frac{v \cdot dp}{v \cdot d\varrho} = - \frac{v}{\varrho} \cdot \frac{dp}{dv} = \frac{1}{\varrho} \left[ p - \frac{d(p \cdot V)}{dv} \right]. \tag{6a}$$

Wegen  $p \cdot V = n \cdot RT$  läßt sich (6a) in die Form bringen

$$\mathfrak{U}^2 = \frac{1}{\varrho} \left[ p - nR \frac{dT}{dv} \right]. \tag{7}$$

Hier haben wir unter T die Translationstemperatur zu verstehen, die, weil wir annehmen, daß die Rotationstemperatur der Translationstemperatur sofort folgt, mit der oben definierten äußeren Temperatur identisch ist, da die Wärmebewegung der Translation den thermischen Druck p bewirkt, während der Zustand der Schwingungsanregung für die Größe des Druckes belanglos ist. Es bleibt jetzt noch der Zusammenhang zwischen den Änderungen von T und v zu untersuchen; dann kann sofort aus (7) die Schallgeschwindigkeit entnommen werden.

Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der Energiebeziehung für die Adiabate:

$$n \cdot C_0 \cdot \Delta T + n \cdot C_{s_1} \cdot \Delta T_1 + n \cdot C_{s_2} \cdot \Delta T_2 + p \cdot \Delta v = 0, \tag{8}$$

wenn  $C_0\!=\!C_{\rm trans}\!+\!C_{\rm rot}$ , die Summe der Molwärmen der Translationsund Rotationsenergie bedeutet und  $C_{s_i}$  die Molwärme der Schwingung. Mit Hilfe von Gleichung (5) können wir hier  $\Delta T_1$  und  $\Delta T_2$  durch  $\Delta T$  ausdrücken, womit wir den gewünschten Zusammenhang zwischen  $\Delta T$  und  $\Delta v$  erhalten. Die Zusammenfassung der ersten drei Glieder in (8) ergibt nach dem Additionsverfahren für Vektoren

$$mC \cdot e^{i\omega t} \left( C_0 + \frac{C_{s_1}}{V + \beta_1^2 \omega^2} e^{-i\delta_1} + \frac{C_{s_2}}{V + \beta_2^2 \omega^2} e^{-i\delta_2} \right) = nCe^{i\omega t} \cdot \Lambda e^{-iJ} \quad (9)^1)$$
mit
$$\Lambda^2 = \left( C_0 + \frac{C_{s_1}}{V + \beta_1^2 \omega^2} \cos \delta_1 + \frac{C_{s_2}}{V + \beta_2^2 \omega^2} \cos \delta_2 \right)^2 + \left( \frac{C_{s_1}}{V + \beta_1^2 \omega^2} \sin \delta_1 + \frac{C_{s_2}}{V + \beta_2^2 \omega^2} \sin \delta_2 \right)^2$$

$$tg \Delta = \frac{\frac{C_{s_1}}{V + \beta_1^2 \omega^2} \sin \delta_1 + \frac{C_{s_2}}{V + \beta_2^2 \omega^2} \sin \delta_2}{C_0 + \frac{C_{s_1}}{V + \beta_1^2 \omega^2} \cos \delta_1 + \frac{C_{s_2}}{V + \beta_2^2 \omega^2} \cos \delta_2}. \quad (10)$$

Wegen  $\cos \delta_1 = \frac{1}{\sqrt{1+\beta_1^2 \omega^2}}$  und  $\sin \delta_1 = \frac{\beta_1 \omega}{\sqrt{1+\beta_1^2 \omega^2}}$  und den analogen Beziehungen für  $\delta_2$  kann man für  $\Lambda$  und tg  $\Delta$  schreiben:

$$\Lambda^2 = U^2 + W^2$$
 und  $\operatorname{tg} \Delta = \frac{W}{U}$  (10a)

mit 
$$U = C_0 + \frac{C_{s_1}}{1 + \beta_1^2 \omega^2} + \frac{C_{s_2}}{1 + \beta_2^2 \omega^2}; \quad W = \frac{C_{s_1} \cdot \beta_1 \omega}{1 + \beta_1^2 \omega^2} + \frac{C_{s_2} \cdot \beta_2 \omega}{1 + \beta_2^2 \omega_2}.$$
 (11)

<sup>1)</sup> Der Umstand, daß man die beiden periodischen schwankenden inneren Energien in eine periodisch schwankende zusammenfassen kann, wie es in (9) geschieht, ist der Grund dafür, daß man jetzt ähnliche Dispersionskurven erhält wie beim Vorhandensein nur einer Normalschwingung.

Aus (8) folgt nun in Verbindung mit (9)

$$\frac{dT}{dv} = \frac{\Delta T}{Av} = \frac{C \cdot e^{i\omega t}}{Av} = -\frac{p}{nA} e^{iA} \tag{12}$$

oder in reeller Schreibweise<sup>1</sup>):

$$\frac{dT}{dv} = -\frac{p}{nA}\cos\Delta. \tag{12a}$$

Damit folgt aus (7)

$$\mathfrak{U}^{2} = \frac{p}{\rho} \left[ 1 + \frac{R}{I} \cos \Delta \right] = \frac{p}{\rho} \left[ 1 + R \frac{U}{U^{2} + W^{2}} \right]. \tag{13}$$

Wir überzeugen uns noch davon, daß im Falle des bloßen Vorhandenseins einer Normalschwingung — sei es, daß es sich um eine zweiatomige Molekel handelt, oder daß die anderen Normalschwingungen bei der betrachteten Temperatur noch nicht angeregt sind — Gleichung (13) auf die hierfür bekannte Dispersionsformel führt. Es gilt dann:

$$U = C_0 + \frac{C_s}{1 + \beta^2 \omega^2}$$
 und  $W = \frac{C_s \beta \omega}{1 + \beta^2 \omega^2}$ , (11 a)

1) Dem Übergang von (12) zu (12a) liegt folgender expliziter Sachverhalt zugrunde. Es gilt

 $\Delta v = -\frac{C \cdot e^{i(w \cdot i - \Delta)} n \Lambda}{p},$ 

also in reeller Schreibweise:

$$\Delta v = -\frac{n A}{p} \cdot C \cos (\omega t - \Delta)$$
.

Durch Division in  $\Delta T = C \cos \omega t$  kommt

$$\frac{\Delta T}{\Delta v} = -\frac{p}{n \Delta} \frac{\cos \omega t}{\cos (\omega t - \Delta)},$$

so daß  $\Delta T/\Delta v$  und damit nach (7) auch  $\mathfrak{U}^2$  noch von der Phase abhängt; da wir uns aber nur für den Mittelwert von  $\mathfrak{U}^2$  während einer ganzen Schwingung interessieren, denn dieser ist es ja, den wir bei Wellenlängenmessungen ermitteln, so müssen wir noch den Mittelwert von  $\cos \omega t/\cos (\omega - \Delta)$  bestimmen, was auf die Berechnung von

$$J = \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \frac{\cos \omega t}{\cos (\omega t - \Delta)} d(\omega t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\Delta}^{2\pi - \Delta} \frac{\cos (x + \Delta)}{\cos x} dx$$

hinausläuft. Man erhält

$$J = \frac{1}{2\pi} \int_{-\Delta}^{2\pi - \Delta} \cos \Delta \, dx - \frac{1}{2\pi} \int_{-\Delta}^{2\pi - \Delta} \frac{\sin x}{\cos x} \cdot \sin \Delta \, dx = \cos \Delta + \frac{1}{2\pi} \ln \cos x \Big|_{-\Delta}^{2\pi - \Delta} = \cos \Delta,$$

also wieder Gleichung (12a) für den allein interessierenden Mittelwert von dT/dv, wenn in geeigneter Weise über die Unstetigkeitsstellen von  $\sin x/\cos x$  integriert wird (Cauchyscher Hauptwert).

wenn wir jetzt die überflüssige Indizierung der Größen  $\beta$  und  $C_s$  fortlassen. Weiter kommt:

$$\begin{aligned} \frac{U}{U^2 + W^2} &= \frac{[C_0(1 + \beta^2 \omega^2) + C_s](1 + \beta^2 \omega^2)}{[C_0(1 + \beta^2 \omega^2) + C_s]^2 + C_s^2 \beta^2 \omega^2} \\ &= \frac{[C_0(1 + \beta^2 \omega^2) + C_s](1 + \beta^2 \omega^2)}{C_0^2 (1 + \beta^2 \omega^2)^2 + C_s^2 + 2 C_0 C_s (1 + \beta^2 \omega^2) + C_s^2 \beta^2 \omega^2} \\ &= \frac{C_0(1 + \beta^2 \omega^2) + C_s}{C_0^2 (1 + \beta^2 \omega^2) + 2 C_0 C_s + C_s^2} = \frac{(C_0 + C_s) + \beta^2 \omega^2 C_0}{(C_0 + C_s)^2 + \beta^2 \omega^2 C_0^2} = \frac{C_v + \beta^2 \omega^2 C_0}{C_v^2 + \beta^2 \omega^2 C_0^2} \end{aligned}$$

mit  $C_v = C_0 + C_s$ , also erhält man jetzt aus Gleichung (13):

$$\mathfrak{U}^{2} = \frac{p}{\varrho} \left[ 1 + R \frac{C_{v} + \beta^{2} \omega^{2} C_{0}}{C_{v}^{r} + \beta^{2} \omega^{2} C_{0}^{2}} \right], \tag{13a}$$

womit der Anschluß an die einfache Dispersionsformel erreicht ist<sup>1</sup>).

Da die Gleichung (13) in Verbindung mit der Definition (11) von U und W auch für numerische Rechnungen sehr handlich ist, erübrigt es sich, durch Kombination von (11) und (13) die Gleichung(13) in eine zu (13a) ähnliche Gestalt zu bringen, die jetzt sehr unübersichtlich wird. Außerdem läßt sich Gleichung (13) auch für den Fall von n Normalschwingungen beibehalten, man hat dann nur U und W anstatt durch (11) wie aus den obigen Betrachtungen hervorgeht, wie folgt zu definieren:

$$U = C_0 + \sum_{\nu=1}^{n} \frac{C_{s\nu}}{1 + \beta_{\nu}^2 \omega^2}, \qquad W = \sum_{\nu=1}^{n} \frac{C_{s\nu} \cdot \beta_{\nu} \omega}{1 + \beta_{\nu}^2 \omega^2}.$$
 (11b)

Man kann hier auch ohne weiteres den Fall mit einbeziehen, daß selbst die Rotation der Molekeln den raschen Temperaturänderungen nicht momentan zu folgen imstande ist, man hat dann unter  $C_0$  nur die Molwärme der Translation zu verstehen und unter die Summen

in (11b) noch Glieder der Form  $\frac{C_{\rm rot}}{1+\beta_{\rm rot}^2\omega^2}$  und  $\frac{C_{\rm rot}\cdot\beta_{\rm rot}\omega}{1+\beta_{\rm rot}^2\omega^2}$  aufzunehmen.

Beim Fehlen jeglicher Dispersion erhält man bekanntlich an Stelle von (13) die Beziehung:

$$\mathfrak{U}^{2} = \frac{p}{\varrho} \left[ 1 + \frac{R}{C_{v}} \right] \text{ mit } C_{v} = C_{0} + \sum_{v=1}^{n} C_{s_{v}}.$$
 (15)

Man kann darum aus (13) eine scheinbare Molwärme

$$C_v^{(\omega)} = \frac{U^z + W^z}{U} \tag{16}$$

gemäß

$$\mathfrak{U}^{\mathbf{2}} = \frac{p}{\varrho} \bigg[ 1 + \frac{R}{C_v^{(\omega)}} \bigg]$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B.: H. O. KNESER, Ann. Physik (5) 11 (1931) 761.

bestimmen, die dem Gase bei sehr raschen Temperaturänderungen der Frequenz  $\omega\,(\,=\,2\,\pi\,v)$  zukommt.  $C_v^{(\omega)}$  nimmt mit wachsendem  $\omega$  von  $C_v$  auf  $C_0$  hin ab; subtrahiert man also  $C_0$  von  $C_v^{(\omega)}$ , so erhält man eine frequenzabhängige, scheinbare gesamte Schwingungswärme

 $C_s^{(\omega)},$ die von  $\sum_{v=1}^n C_{s^v}$ bis 0 hin mit wachsendem  $\omega$ abnimmt, an der man

sehr gut die Schalldispersion verfolgen kann. Bevor wir jedoch an Hand eines Beispiels die Anwendungsmöglichkeiten der abgeleiteten Formeln dartun wollen, sei noch der bereits obenerwähnte Fall eingehender untersucht, daß die Energie der Translation nicht direkt auf die zweite Normalschwingung übergeht, sondern nur auf die erste direkt überfließt und von dieser dann auf die zweite.

Zur Lösung dieses Falles brauchen wir nur die gleichen Überlegungen wie oben aufzustellen. Anstatt Gleichung (1) kommt:

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{1}{\beta_{12}} (T_1 - T_2) \quad \text{und} \quad \frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{\beta_1} (T - T_1) - \frac{1}{\beta_{12}} \frac{C_{s_2}}{C_{s_1}} (T_1 - T_2) . \quad (17)$$

Das negative Glied in dem Ausdruck für dT/dt kommt daher, daß jetzt, während die erste Normalschwingung Energie von der Translation bekommt. sie gleichzeitig Energie an die zweite Normalschwingung abgeben muß. Durch Variation kommt:

$$\frac{\frac{d(\Delta T_2)}{dt} = \frac{1}{\beta_{12}} (\Delta T_1 - \Delta T_2)}{\frac{d(\Delta T_1)}{dt} = \frac{1}{\beta_1} (\Delta T - \Delta T_1) - \frac{1}{\beta_{12}} \frac{C_{\delta_2}}{C_{\delta_1}} (\Delta T_1 - \Delta T_2).$$
 (17a)

Wir setzen wieder:

Dann ergibt sich, da jetzt zwischen  $T_2$  und  $T_1$  die gleiche Differentialbeziehung besteht wie oben zwischen  $T_2$  und  $T_1$ , analog (4a)

$$A_2 = \frac{A_1}{V1 + \beta_{12}^2 \omega^2} e^{-i\delta_{12}} \tag{19}$$

mit tg  $\delta_{12} = \beta_{12}\omega$ .

Aus der zweiten Gleichung (17a) folgt:

$$\begin{split} i\beta_1\omega A_1 + \frac{\beta_1}{\beta_{12}}\frac{C_{s_2}}{C_{c_1}}\Big(A_1 - \frac{A_1}{\sqrt{1+\beta_{12}^2\omega^2}}e^{-i\delta_{12}}\Big) &= C - A_1, \\ 1 + i\beta_1\omega + \frac{\beta_1}{\beta_{12}}\frac{C_{s_2}}{C_{s_1}}\Big(1 - \frac{e^{-i\delta_{12}}}{V + \beta_{12}^2\omega^2}\Big) &= \frac{C}{A_1}, \\ 1 + i\beta_1\omega + \frac{\beta_1}{\beta_{12}}\frac{C_{s_2}}{C_{s_1}}\Big(1 - \frac{1}{1+\beta_{12}^2\omega^2} + \frac{i\beta_{12}\omega}{1+\beta_{12}^2\omega^2}\Big) &= \frac{C}{A_1} &= \Gamma \cdot e^{i\delta_1} \end{split}$$

$$\Gamma^{2} = U'^{2} + W'^{2} \quad \text{und} \quad \text{tg } \delta_{1} = \frac{W'}{U'}.$$

$$= 1 + \frac{C_{s_{2}}}{C_{s}} \frac{\beta_{1} \cdot \beta_{12} \omega^{2}}{1 + \beta_{s}^{2} \cdot \omega^{2}}, \qquad W' = \beta_{1} + \frac{C_{s_{2}}}{C_{s}} \frac{\beta_{1} \omega}{1 + \beta_{s}^{2} \cdot \omega^{2}}, \qquad (20)$$

$$U' = 1 + \frac{C_{s_2}}{C_{s_1}} \frac{\beta_1 \cdot \beta_{12} \, \omega^2}{1 + \beta_{12}^2 \, \omega^2}, \qquad W' = \beta_1 + \frac{C_{s_2}}{C_{s_1}} \frac{\beta_1 \, \omega}{1 + \beta_{12}^2 \, \omega^2}, \qquad (20)$$
also  $\Delta T_1 = \frac{C}{\Gamma} e^{i(\omega t - \delta_1)} \quad \text{und} \qquad \Delta T_2 = \frac{C}{\Gamma \sqrt{1 + \beta_{12}^2 \, \omega^2}} e^{i(\omega t - (\delta_1 + \delta_{12}))}. \qquad (21)$ 

Damit ist die zu (5) analoge Beziehung gefunden. Der weitere Weg verläuft ebenso wie von (5) bis (13). Man kann daher sämtliche Beziehungen übernehmen, man hat nur an Stelle  $1/\sqrt{1+\beta_1^2\omega^2}$  den Ausdruck  $1/\Gamma$ , anstatt  $\delta_2$  den Winkel  $\delta_1 + \delta_{12}$ , anstelle  $1/\sqrt{1+\beta_2^2}\omega^2$  den Ausdruck  $1/\Gamma \cdot \sqrt{1+\beta_{12}^2 \omega^2}$  einzuführen und erhält:

$$\mathfrak{U}^2 = \frac{p}{\varrho} \left[ 1 + \frac{R}{\beta} \cos \Delta \right] = \frac{p}{\varrho} \left[ 1 + R \cdot \frac{U}{U^2 + W^2} \right] \tag{22}$$

mit

$$\Lambda^{2} = U^{2} + W^{2} \quad \text{und} \quad \text{tg } \Delta = \frac{W}{U} 
U = C_{0} + \frac{C_{\delta_{1}}}{I} \cos \delta_{1} + \frac{C_{\delta_{2}}}{\Gamma \sqrt{1 + \beta_{12}^{2} \omega^{2}}} \cos (\delta_{1} + \delta_{12}) 
W = \frac{C_{\delta_{1}}}{I} \sin \delta_{1} + \frac{C_{\delta_{2}}}{\Gamma \sqrt{1 + \beta_{12}^{2} \omega^{2}}} \sin (\delta_{1} + \delta_{12}).$$
(23)

Für  $C_v^{(\omega)} = C_0 + C_s^{(\omega)}$  kommt dann wieder (16)

$$C_v^{(\omega)} = \frac{U^2 + W^2}{U}$$
.

Eine Übertragung unserer Formeln für den Fall, daß noch mehr Schwingungen angeregt sind, die ihre Energie alle von der ersten Schwingung erhalten, ist nicht mehr ganz so einfach wie oben, weil Γ sich mit jeder weiteren Schwingung wieder ändert, dagegen läßt sich die zu (19) analoge Beziehung

$$A_n = rac{A_1}{\sqrt{1 + eta_{1n}^2 w^2}} e^{-i\delta_{12}}, \qquad ext{tg } \delta_{1n} = eta_{1n} \omega$$

sofort hinschreiben. Die Bestimmung von  $\Gamma$  läßt sich aber an Hand der erweiterten Gleichung (17a):

$$\frac{d(\Delta T_1)}{dt} = \frac{1}{\beta_1} \left( \Delta T - \Delta T_1 \right) - \sum_{n=0}^{n} \frac{C_{s_y}}{C_{s_1}} \frac{1}{\beta_1 / \nu} \left( \Delta T_1 - \Delta T_y \right) \tag{17b}$$

in derselben Weise wie oben durchführen, so daß eine Übertragung auf diesen allgemeinen Fall ohne weiteres gelingt.

#### Gasmischungen.

Der Fall, daß man es mit Gasmischungen zu tun hat, läßt sich hier in einfacher Weise einordnen. Besitzt das Zusatzgas keine angeregten Schwingungen, so hat man in (11) bzw. (23) an Stelle von  $C_0$  die mittlere Molwärme  $(1-\gamma)C_{\mathbf{0}_1}+\gamma\cdot C_{\mathbf{0}_2}$  der Gasmischung in den Ausdruck für U einzusetzen und  $C_{s_r}$  mit  $(1-\gamma)$  zu multiplizieren, Gleichung (13) und (22) bleiben dann gültig. Enthält das Zusatzgas gleichfalls eine angeregte Schwingung, so müssen in (11) bzw. (23) noch Glieder der Form

$$\sqrt{\frac{C_s \cdot \gamma}{1 + \beta^2 \omega^2}} \begin{cases} \cos \delta & \text{mit tg } \delta = \beta \omega \end{cases}$$

aufgenommen werden, wo  $\beta$  die Relaxationszeit der Schwingung des Zusatzgases bedeutet. Die Werte  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta$  bzw.  $\beta_{12}$ , die man dann aus der Dispersionskurve ermittelt, sind nun als Mittelwerte zu verstehen, da ja die Temperatureinstellung der jeweiligen Schwingungstemperatur durch Stöße mit Molekeln des eigenen Gases wie mit solchen des Zusatzgases bewirkt wird; um dann die Einflüsse des Grund- und Zusatzgases auf diese Mittelwerte zu trennen, kann man diese nach den schon früher benutzten Beziehungen in einen  $\beta_{AA}$ - und einen  $\beta_{AB}$ -Wert aufteilen 1), wo der erste die vom Grundgas bedingte und der zweite die vom Zusatzgas bewirkte Relaxationszeit angibt.

## Behandlung eines Beispiels.

Wir wollen jetzt an Hand eines Beispiels noch untersuchen, wie sich die abgeleiteten Beziehungen an konkreten Fällen anwenden lassen. Wie schon in der Einleitung bemerkt, sind die experimentell bisher gefundenen Dispersionskurven weitgehend solchen ähnlich, die man beim bloßen Vorhandensein nur einer Relaxationszeit erwartet; diesem Punkte gilt es bei der Anwendung unserer Beziehungen Rechnung zu tragen. Man wird darum, wenn es sich im einfachsten Falle um nur zwei angeregte Schwingungen handelt, ein geeignetes Verhältnis  $\beta_1:\beta_2$  bzw.  $\beta_1:\beta_{12}$  je nachdem man mit Gleichung (11) oder (23) operieren will, durch Ausprobieren festlegen, mit dem man dann durch Variation von  $\beta_1$  eine Dispersionskurve, d. h. das Verhältnis  $C_s^{(\omega)}/(C_{s_1}+C_{s_2})$  als Funktion von  $\beta_1\omega$  nach unseren Formeln bestimmt. Die einzelnen Punkte  $C_s^{(\omega)}/(C_{s_1}+C_{s_2})$  der Dispersionskurve versucht man nun gemäß (13a) durch ein für jeden Punkt geeignet zu wählendes  $\beta \omega$  darzustellen. Das Verhältnis  $\beta \omega / \beta_1 \omega = \beta / \beta_1$  für jeden Punkt der Dispersionskurve wird nun über den ganzen Verlauf der Dispersionskurve hin einen Gang zeigen, der genau festgelegt werden kann. Aus den experimentell gefundenen Werten von  $C_*^{(\omega)}$  als Funktion von  $\omega$ 

<sup>1)</sup> Siehe z. B. VI, S. 199.

bestimmt man sich noch in üblicher Weise nach (13a) einen  $\beta$ -Wert; man beobachtet aber, daß diese gleichfalls einen Gang aufweisen. Dieser experimentell gefundene Gang wird nun mit dem berechneten verglichen, stimmen beide überein, so war das Verhältnis  $\beta_1$ :  $\beta_2$  bzw.  $\beta_1$ :  $\beta_{12}$  richtig gewählt, andernfalls muß man ein anderes Verhältnis dieser Größe wählen und die Rechnung wiederholen. Durch Interpolation läßt sich dann das richtige Verhältnis bereits mit ziemlicher Sicherheit festlegen. Hat man erst einmal das richtige Verhältnis der  $\beta$ -Werte gefunden, so findet man sofort aus dem experimentell nach (13) ermittelten mittleren  $\beta$ -Wert auch die einzelnen Werte  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bzw.  $\beta_1$  und  $\beta_{12}$ .

Ein konkretes Beispiel mag dies Verfahren eingehender erörtern: Wir nehmen hierzu das COS bei  $109^{\circ}$  C. Die doppelt entartete Knickschwingung besitzt hier eine Schwingungswärme von 2.851 cal, die Valenzschwingung  $v_1$  eine solche von 0.888 cal und  $v_2$  eine Schwingungswärme von 0.049 cal. Die dritte Schwingung ist hier also praktisch noch nicht angeregt, ihre Molwärme teilen wir darum, der Einfachheit auf die beiden anderen Schwingungen derart auf, daß wir mit  $C_{s_1}=2.888$  cal und  $C_{s_2}=0.900$  cal rechnen  $^1$ ).  $C_0$  ist hier: 5/2 R=4.966 cal. Wir wählen zunächst  $\beta_1:\beta_2=1:2$  und rechnen mit Gleichung (11); das Ergebnis zeigt Tabelle 1. Die dritte und vierte

Tabelle 1. Bestimmung des Ganges der  $\beta$ -Werte im Falle  $\beta_1:\beta_2=1:2$  und  $C_{s_1}=2.888$  cal,  $C_{s_3}=0.900$  cal.

$\beta_1 \omega$	$eta_2 \omega$	$\frac{U}{C_0}$	$\frac{W}{C_0}$	$\left \frac{C_s^{(\omega)}}{(C_{s_1}+C_{s_2})}\right $	βω	$\frac{\beta}{\beta_1}$	$\frac{\beta}{\beta}$
1/3	2/ <sub>3</sub>	1.6488	0°2580	0°903	0°434	$\begin{array}{c c} 1.30_4 \\ 1.25_2 \\ 1.17_7 \\ 1.13_4 \\ 1.12_5 \end{array}$	1.08 <sub>7</sub>
1/2	1	1.5565	0°3235	0°818	0°625		1.04 <sub>3</sub>
1	2	1.3272	0°3634	0°560	1°177		0.98 <sub>1</sub>
2	4	1.1274	0°2752	0°255	2°268		0.94 <sub>8</sub>
3	6	1.0631	0°2040	0°134	3°376		0.93 <sub>7</sub>

Mittel  $(\bar{\beta}/\beta_1) = 1.20$ 

Spalte enthalten hier die nach (11) bestimmten Werte von U und W in Vielfachen von  $C_0$ , die fünfte enthält die gemäß (16) aus  $C_c^{(\omega)}$  durch Subtraktion von  $C_0$  enthaltene scheinbare Schwingungswärme in Vielfachen der gesamten bei langsamen Frequenzen angeregten Schwingungswärme. Die sechste enthält die dergestalt bestimmten  $\beta \omega$ -Werte, daß gemäß (13a) gleichfalls der in der fünften Spalte an-

<sup>1)</sup> Im übrigen wird das Ergebnis durch die Art der Aufteilung nur unwesentlich beeinflußt, da die dritte Schwingung nicht ins Gewicht fällt.

gegebene Wert der scheinbaren Schwingungswärme erreicht wird; die nächste Spalte gibt den Quotienten der sechsten und ersten Spalte, aus dem man den Gang des  $\beta$ -Wertes  $\beta/\beta=\beta/\beta_1/\beta/\beta_1$  entnimmt. Man erkennt, daß dieser in unserem Intervall etwa 15  $^{\circ}_{0}$  ausmacht. Tabelle 2 enthält nun den Vergleich mit den experimentell beim COS

Tabelle 2. Vergleich des berechneten mit dem beobachteten Gang.

$rac{C_{s}^{(\omega)}}{(C_{s_1}+C_{s_2})}$	$\beta_{\mathrm{exp.}} \cdot 10^{6}$	$\left(\frac{\beta}{\beta}\right)_{\text{exp.}}$	$\left(rac{eta}{eta} ight)$ nach Tabelle 1	$\left(rac{eta}{eta} ight)$ nach Tabelle B	$\left(\frac{\beta}{\beta}\right)_{\mathrm{I}}$ $\beta_{1}:\beta_{12}=1:0.5$	
0.901	1·27	1.09	1.09	1.03	1.03	1°11
0.796	1·18	1.01	1.04	1.01	1.02	1°08
0.594	1·15	0.98	0.99	1.00	1.00	1°00
0.386	1·14	0.97	0.96	0.99	0.97	0°84
0.166	1·13	0.96 <sub>8</sub>	0.94	0.98	0.94	0°76

bei 109° C nach (13a) ermittelten  $\beta$ -Werten. Die dritte Spalte gibt den Gang des experimentell gefundenen  $\beta$ -Wertes, der in der vierten Spalte mit dem aus Tabelle 1 durch Interpolation gewonnenen  $\beta/\beta$ -Werten verglichen wird. Man erkennt, daß die Gänge innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes bereits fast übereinstimmen, woraus man schließen darf, daß das Verhältnis  $\beta_1\colon\beta_2$  bereits ungefähr richtig gewählt war. Der Gang nach Tabelle 1 ist vielleicht noch ein wenig zu groß, es sei darum mit dem Verhältnis  $\beta_1\colon\beta_2=1\colon1$ 5 eine weitere ebenso wie Tabelle 1 angelegte Tabelle berechnet, aus der wir entnehmen können, wie sich diese Variation auswirkt. Der gesamte Gang

Tabelle 3. Bestimmung des Ganges der  $\beta$ -Werte im Falle  $\beta_1:\beta_2=1:1.5$  und  $C_{s_1}=2.888$  cal,  $C_{s_2}=0.900$  cal.

$\beta_1 \omega$	β₂ω	$\frac{U}{C_0}$	$\frac{W}{C_0}$	$\left rac{C_{s}^{(\omega)}}{(C_{s_1}+C_{s_2})} ight $	βω	$\frac{\beta}{\beta_1}$	$\frac{\beta}{\bar{\beta}}$
1/3 1/2 1	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{2}$	1.6683 1.5814 1.3467 1.1345	0.2469 0.3196 0.3746 0.2871	0°924   0°847   0°591   0°271	0°380 0°563 1°104 2°177	1.14 <sub>2</sub> 1.12 <sub>7</sub> 1.10 <sub>4</sub> 1.08 <sub>9</sub>	1.02 <sub>9</sub> 1.01 <sub>5</sub> 0.99 <sub>5</sub> 0.98 <sub>1</sub>
3	41/2	1.0667	0.2129	0.143	3.245	$1.08^{5}$	0.97

<sup>1)</sup> Die der Tabelle zugrundeliegenden experimentellen Daten sind der voranstehenden Arbeit VI entnommen.

des  $\beta$ -Wertes beträgt nun in unserem Intervall etwas mehr als 5%, als wesentlich weniger als im vorigen Falle. In die fünfte Spalte vor Tabelle 2 haben wir nun noch die nach Tabelle 3 interpolierten  $\beta/\beta$  Werte aufgenommen, die deutlich erkennen lassen, daß das Verhältnis  $\beta_1:\beta_2=1:1$ 5 sicherlich gegenüber dem Verhältnis  $\beta_1:\beta_2=1:1$ 5 wesentlich zu klein ist. Ein Vergleich zwischen beiden zeigt, daß  $\beta_1:\beta_2=1:1$ 9 dem experimentellen Sachverhalt am ersten gerech werden dürfte, jedoch sind die experimentellen Daten keineswegs so sicher, daß man den Wert von  $\beta_1/\beta_2$  noch genauer festlegen könnte. Wit begnügen uns darum hier mit  $\beta_1:\beta_2=1:1$ 9. Der Mittelwert von  $\beta/\beta$  beträgt nach Tabelle 1, bei  $\beta_1:\beta_2=1:2$  etwa 1'20 und bei  $\beta_1:\beta_2=1:1$ 5 nach Tabelle 3 etwa 1'11, so daß man durch Interpolation im Falle  $\beta_1:\beta_2=1:1$ 9 als Mittelwert von  $\beta/\beta_1$  den Betrag 1'18 findet. Da nach Tabelle 2 der Mittelwert der experimentell gefundenen  $\beta$ -Werte 1'17 ·10<sup>-6</sup> beträgt, kommt also für  $\beta_1$  und  $\beta_2$  einzeln

$$\beta_1 = \frac{1.17 \cdot 10^{-6}}{1.18} = 0.99 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \beta_2 = 1.9 \cdot \beta_1 = 1.88 \cdot 10^{-6}.$$

Es ist somit gelungen, die β-Werte der einzelnen Normalschwingungen aufzufinden. Ebenso können wir natürlich einen  $\beta_1$ - und β<sub>12</sub>-Wert aus der Dispersionskurve zu ermitteln versuchen, wir brauchen dann nur die dritte und vierte Spalte in solchen zu Tabelle 1 und 3 analogen Tabellen mit Hilfe von Gleichung (23) anstatt mit Gleichung (11) zu berechnen, der weitere Verlauf der numerischen Berechnung bleibt dann formal der gleiche. Es erübrigt sich darum, den Verlauf dieser Rechnung hier nochmals explizit wiederzugeben, es ist nur in die sechste und siebente Spalte der Tabelle 2 das Ergebnis der so berechneten  $\beta/\beta$ -Werte aufgenommen, wobei das eine Mal das Verhältnis  $\beta_1: \beta_{12}=1:0.5$  und das andere Mal  $\beta_1: \beta_{12}=1:1$  gesetzt wurde. Man erkennt, daß die Größe des Ganges der  $\beta/\bar{\beta}$ -Werte bei  $\beta_1:\beta_{12}=1:0.5$  zwar noch etwas zu klein ist, aber der richtigen Größe schon sehr nahekommt, während der Fall  $\beta_1:\beta_{12}=1:1$  einen viel zu großen Gang liefert, darüber hinaus erkennt man aber, daß der Gang von  $\beta/\beta$  jetzt bei den unterhalb 1 gelegenen Werten, das sind diejenigen, bei denen  $C_s^{(\omega)}$  klein ist, stärker ist als bei den oberhalb 1 gelegenen Werten, während es im vorigen Fall, als wir mit  $\beta_1$  und  $\beta_2$ rechneten, eher umgekehrt war. Dies letztere entspricht nun, wie wir aus Tabelle 2 ersehen, besser dem experimentellen Befund; es ist aber nicht so, daß wir bereits eindeutig sagen könnten, daß beim COS die Energieübertragung Translation ≥ Schwingung praktisch von der

Translation direkt auf die einzelnen Normalschwingungen erfolgt, dafür ist das herangezogene experimentelle Material noch zu gering. Es liegt dies natürlich auch daran, daß die Abweichung der Dispersionskurven von ihrer einfachsten Gestalt zu gering ist, um so genau erfaßt zu werden, wie es für den gegenwärtigen Zweck erforderlich ist.

Der Mittelwert von  $\beta/\beta_1$  ist im Falle  $\beta_1$ :  $\beta_{12}=0.5$  etwa gleich 1.431), so daß sich dann für  $\beta_1$  und  $\beta_{12}$  ergibt:

$$\beta_1 = \frac{1 \cdot 17 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 43} = 0 \cdot 82 \cdot 10^{-6}; \quad \beta_{12} = \frac{1}{2} \beta_1 = 0 \cdot 41 \cdot 10^{-6}.$$

Im Falle  $\beta_1$ :  $\beta_{12}=0.6$ , den man durch Interpolation nach der sechsten und siebenten Spalte der Tabelle 2 wohl am ersten für zutreffend halten dürfte, erhält man  $\beta_1=0.80\cdot10^{-6}$  und  $\beta_{12}=0.48\cdot10^{-6}$ , da dann  $\beta/\beta_1=1.46$ . Eine genauere Bestimmung der einzelnen  $\beta$ -Werte ist hier im Rahmen des experimentellen Materials ebensowenig möglich wie auf S. 224, was auch jetzt daran liegt, daß die Gestalt der Dispersionskurve sich von ihrer einfachsten Form nur wenig unterscheidet, wenn auch die einzelnen  $\beta$ -Werte verschieden sind, während das Frequenzgebiet, in dem der eigentliche Anstieg der Dispersionskurve erfolgt, durch das gegenseitige Verhältnis der einzelnen  $\beta$ -Werte wesentlich beeinflußt wird.

Die eben berührte Frage, ob die Energie nun in einem konkreten Fall praktisch direkt von der Translation auf die einzelnen Schwingungen übergeht, oder ob dies stufenweise geschieht, beansprucht natürlich ein erhebliches Interesse, da aber auf dem beschriebenen Wege diese Frage nur schwer zu entscheiden ist, muß man zur Entscheidung noch andere Methoden heranziehen. So kann man z. B. die Ergebnisse der Schalldispersion in Gasmischungen

$$arGamma = \sqrt{1 + eta^2 \Big(1 + rac{C_{ar{ardata}_2}}{C_{ar{ardata}_1}}\Big)^2 \omega^2}$$

gilt, also U und W nach (23) wegen  $\delta_{12}=0$  nun ebenso ausfallen, wie U und W nach (11) bzw. (10), wenn dort  $\beta_1=\beta_2=(1+C_{s_t}/C_{s_t})$   $\beta$  gesetzt wird. Im Falle  $\beta_1=\beta_2$  gelangt man dann von (10) und (11) wieder zu (13 a) mit  $C_v=C_0+C_{s_t}+C_{s_t}$ , also zu einer einfachen Dispersionskurve, deren  $\beta$  aber jetzt  $(1+C_{s_t}/C_{s_t})$  mal so groß ist wie das  $\beta_1$  in (23). Weil in unserem Beispiel  $1+C_{s_t}/C_{s_t}=1.31$ , so muß also  $\beta/\beta_1$  mindestens diesen Wert erreichen, der Überschuß über diesen Wert zeigt nun, daß  $\beta_{12}$  nicht vernachlässigbar klein gegen  $\beta_1$  ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Man entnimmt diesen ebenso wie oben der analog zu Tabelle 1 oder 3 berechneten Tabelle. Der Umstand, daß  $\beta/\beta_1$  jetzt wesentlich größer ist als im vorigen Falle, liegt darin, daß selbst im Falle  $\beta_{12}=0$  nach Gleichung (20):

heranziehen. Die  $\beta$ -Werte sind nämlich in vielen Fällen recht empfindlich gegenüber geringen Fremdgaszusätzen, da nun  $\beta_{12}$  einen Energieübergang im Innern der Molekel charakterisiert, sollte man annehmen, daß dieser innermolekulare Vorgang nicht wesentlich von einem Fremdgaszusatz beeinflußt wird. Erhält man also bei der Bestimmung von  $\beta_1$  und  $\beta_{12}$  aus den Dispersionskurven vom Fremdgaszusatz praktisch unabhängige  $\beta_{12}$ -Werte, während sich nur die  $\beta_1$ -Werte mit dem Zusatz ändern, so spricht das für diesen Mechanismus der Energieübertragung.

Eine weitere Möglichkeit ist die. daß man die Schallabsorption in ihrer Frequenzabhängigkeit genau verfolgt und hieraus auf die Größe des Phasensprunges zwischen Druckwelle und Verdichtungswelle schließt, welche man dann mit den oben berechneten Phasensprüngen und den daraus abgeleiteten Phasendifferenzen zwischen Druck und Verdichtungswelle vergleicht. Erhält man einen Widerspruch, wenn man bei dieser Berechnung mit  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bzw.  $\beta_1$  und  $\beta_{12}$ operiert, so kann man den betreffenden Mechanismus der Energieübertragung ausschließen. Wegen der Schwierigkeit absoluter Absorptionsmessungen bietet diese Möglichkeit vorläufig nur eine geringe Aussicht auf Erfolg.

Schluß.

Unsere Beziehungen gestatten auch eine erneute Interpretation der Temperaturkoeffizienten der experimentell gefundenen  $\beta$ -Werte. Solange nämlich  $C_{s_1} \gg C_{s_2}$  wird  $\beta/\beta_1$  in der Nähe von 1 bzw.  $\beta$  in der Nähe von  $\beta_1$  liegen, sowie aber  $C_{s_2} \approx C_{s_1}$  gilt, wird  $\beta$  merklich oberhalb  $\beta_1$  zwischen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  liegen, falls  $\beta_2 > \beta_1$ . Im Falle  $\beta_1 : \beta_2 = 1 : 2$  $C_0 = 5$  cal,  $C_{s_1} = 1$  cal,  $C_{s_2} = 0.2$  cal, gilt z. B.  $\beta = 1.15_3 \beta_1$ , wenn jedoch  $C_{s_2} \! = \! 1$  cal und die anderen Daten unverändert beibehalten werden, so gilt  $\beta = 1.46_3 \beta_1$ . Da nun mit steigender Temperatur die Werte von  $C_{s_1}$  und  $C_{s_2}$  immer näher aneinanderrücken, kann es sein, daß, wenn  $\beta_2$  wesentlich größer ist als  $\beta_1$  der mittlere Wert mit steigender Temperatur wieder zunimmt oder jedenfalls nicht mehr relativ so stark abnimmt wie bei tieferen Temperaturen.

Besonders einfach erkennt man diese Möglichkeit, wenn man mit  $\beta_1$  und  $\beta_{12}$  operiert und  $\beta_{12} \ll \beta_1$  annimmt, dann gilt ja für den β-Wert der einheitlichen Dispersionskurven, die man dann findet, nach der Fußnote auf S. 225  $\beta = \beta_1 \cdot (1 + C_{s_2}/C_{s_1})$ , wenn also  $\beta_1$  mit steigender Temperatur nicht stark abnimmt, während ja  $C_{s_2} / C_{s_1}$ sicher mit der Temperatur zunimmt, so kann  $\beta$  mit wachsender Temperatur größer werden. Neben dieser Erklärung der abnormen Temperaturkoeffizienten der  $\beta$ -Werte, die erst noch an Hand besonderer Versuche sichergestellt werden muß, bleibt noch die von Eucken und Küchler¹) gegebene bestehen.

Wenn wir in gewissen Fällen den durch  $\beta_1$  und  $\beta_2$  beschriebenen Mechanismus verwirklicht finden, so können wir natürlich durch Untersuchung des betreffenden Gases bei Fremdgaszusatz sehen, welcher Normalschwingung gegenüber das betreffende Fremdgas sich besonders wirksam verhält<sup>2</sup>).

Zum Schluß sei noch auf einen Punkt besonders hingewiesen. Da der Prozeß der Energieübertragung Translation  $\rightleftarrows$  Schwingung quantenhafter Natur ist, könnte man denken, daß der Temperaturausgleich zwischen Schwingung und Translation für jedes Schwingungsquant einer Normalschwingung mit einer charakteristischen Relaxationszeit erfolgt, die sich von Quant zu Quant der herausgegriffenen Schwingung ändern. Dann hätte man in (11b) über die Beträge der verschiedenen Schwingungsquanten der Normalschwingungen zur Schwingungswärme mit jeweils besonderen  $\beta$ -Werten zu summieren, man erhielte also selbst beim Vorhandensein nur einer Normalschwingung bei höheren Temperaturen keine durch (13a) mit nur einem  $\beta$  darstellbare Dispersionskurve. Die  $\beta$ -Werte der einzelnen

<sup>1)</sup> A. EUCKEN und L. KÜCHLER, Z. techn. Physik 12 (1938) 517.

<sup>2)</sup> In einer neuen Arbeit (J. chem. Physics 8 (1940) 106) nehmen Pielemeyer, SAXTON und Telfark zu dieser Frage Stellung. Sie untersuchten CO2-H2O-Mischungen und finden, wenn sie die Stärke der Schallabsorption und die Schallgeschwindigkeit im Ultraschallgebiet gegen die  $H_2O$ -Konzentration auftragen, ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum und ein zweites Nebenmaximum der Absorption, sowie eine Andeutung eines Nebenmaximums bei der Geschwindigkeitskurve. Sie deuten diese Maxima dadurch, daß die Einstelldauern von zwei Normalschwingungen der Kohlensäure durch den Wasserdampf in verschiedener Weise beeinflußt werden. So nimmt nach Pielemeyer und Mitarbeitern die mittlere Lebensdauer der Schwingungsquanten der Valenzschwingung weniger stark ab mit steigendem H2O-Zusatz als die der Knickschwingung, so daß auch die Schallgeschwindigkeit y und die Absorption noch nicht zu so tiefen Werten absinken können, wie es der Fall wäre, wenn die Einstellung der Valenzschwingung in gleicher Weise wie die der Knickschwingung durch den Wasserdampf beschleunigt würde. Hierdurch kommt dann das Nebenmaximum bzw. die Andeutung eines solchen zustande. Ihre theoretischen Absorptionskurven lassen allerdings das Nebenmaximum nicht erkennen, auch hat ihre theoretische Kurve den Nachteil, daß sie z. B. für die Schallgeschwindigkeit zum Teil kleinere Werte liefert, als man sie bei extrem langsamen Schallfrequenzen beobachtet (siehe Abb. 3 der zitierten Arbeit).

Quanten einer Normalschwingung sind aber unter sich gleich, was wegen der Gleichheit der Einzelquanten  $(h \cdot v)$  verständlich ist, da ja beim Stoß, ganz gleich, ob die Molekel im ersten oder einem höheren Quant schwingt, zur Übertragung von Schwingungsenergie der Molekel immer der gleiche Energiebetrag — wenn von Anharmonizitäten abgesehen wird 1) — zugeführt werden muß. Diese Tatsache läßt sich, wie Teller und Landau 2) gezeigt haben, mit Hilfe der bekannten Übergangsmomente eines harmonischen Oszillators bei Annahme einfacher Ansätze über die Wechselwirkungskräfte zwischen zwei schwingenden Molekeln beweisen; wir können darum unsere Formeln also unbedenklich in ihrer einfachsten Gestalt beibehalten, selbst wenn höhere Quantenniveaus der einzelnen Normalschwingungen angeregt sein sollten.

Herrn Prof. A. Eucken bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein reges Interesse an ihrem Fortgang zu Dank verpflichtet.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Für die Auswertung der primären Versuchsergebnisse ist allerdings eine genaue Kenntnis der Schwingungswärme  $C_s$  erforderlich; berechnet man diese aus den Schwingungsfrequenzen, so kann hier eine Anharmonizität störend ins Gewicht fallen. <sup>2</sup>) E. Teller und L. Landau, Phys. Z. d. Sowjetunion 10 (1936) 34.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

April 1940.

# Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten<sup>1</sup>)<sup>2</sup>).

Von

#### H. Kempter und R. Mecke.

(Mitteilung aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 40.)

Am Beispiel des Phenols in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel wird gezeigt, daß man durch photoelektrische Absorptionsmessungen an der "scharfen OH-Bande"  $\lambda$  9680 zu quantitativ sehr genauen Angaben über das Assoziationsgleichgewicht von Verbindungen mit Hydroxylgruppen gelangt. Es gilt das Massenwirkungsgesetz, und es läßt sich im Falle des Phenols eine Gleichgewichtsformel angeben, die den gesamten Konzentrationsbereich umfaßt.

Assoziationserscheinungen, wie sie Substanzen mit Hydroxylgruppen und deren Lösungen zeigen, äußern sich spektroskopisch durch das Auftreten zweier Banden, nämlich einer breiten "Assoziationsbande", deren Stärke mit wachsender Konzentration zunimmt, und einer kurzwelligeren scharfen "OH-Bande", die mit wachsender Konzentration an Intensität verliert. Festgestellt wurden diese Banden sowohl in der Grund-³-9), als auch in der ersten (3) und zweiten (1) Oberschwingung. Die Frequenz- und Wellenlängenverhältnisse in diesen drei Gebieten sind für das von uns untersuchte Phenol in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Zuordnung der scharfen OH-Banden zu den Einermolekülen, sowie die der breiten Assoziationsbande zu den Mehrfachmolekülen kann nach den bis jetzt in dieser Richtung angestellten Untersuchungen als gesichert gelten. Sie wird auch durch die im folgenden erzielten Ergebnisse noch erhärtet.

<sup>1)</sup> D 25. 2) Ein kurzer Bericht hierüber erschien bereits in den Naturwiss. 27 (1939) 583. 3) J. Errera und P. Mollet, Nature 138 (1936) 882. 4) J. J. Fox und A. E. Martin, Nature 139 (1937) 507. 5) A. Buswell, V. Deitz und W. H. Rodebush, J. chem. Physics 5 (1937) 84, 501. 6) W. Gordy, J. chem. Physics 5 (1937) 202. 7) E. L. Kinsey und J. W. Ellis, J. chem. Physics 5 (1937) 399. 8) J. Errera und H. Sack, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 728. 9) J. J. Fox und A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. London (A) 162 (1937) 419. 10) Linus-Pauling, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 94. 11) Vgl. Anmerkung 6 auf S. 230.

Tabelle 1. Lage der breiten OH-Bande von Phenol in Grund-, erster und zweiter Oberschwingung.

scharfe OH-Bande			Assoziationsbande		
v	λ	· v	λ	· v	
1 2 3	2·769 µ 1·440 0·968	3605 7050 <sup>1</sup> ) 10320	2·95—2·89 $\mu$ 1·59 0·99—1·01	$3290 - 3360^2)^3)$ $6310^2)^4)$ $10110 - 9900$	

Bisherige Versuche an aromatischen und aliphatischen Alkoholen<sup>5</sup>)<sup>6</sup>), organischen Säuren<sup>6</sup>)<sup>7</sup>) und an Phenol<sup>8</sup>) beschäftigen sich größtenteils mit der Untersuchung der Frequenzlage, der relativen Intensität von scharfer und diffuser Bande zueinander und deren Änderung mit der Konzentration und der Temperatur. Mit Ausnahme der Arbeiten von R. M. BADGER und S. H. BAUER<sup>6</sup>), die im photographischen Gebiete erfolgten, wurde allgemein im Gebiete der Grund- und ersten Oberschwingung gemessen. Die Empfindlichkeit der hierbei verwendbaren thermoelektrischen Meßverfahren reichte jedoch nicht aus, den Intensitätsverlauf der Banden mit hinreichender Genauigkeit über einen großen Konzentrationsbereich zu verfolgen 9). Gelegentliche Versuche, den Assoziationsvorgang mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes - hauptsächlich als ein Gleichgewicht zwischen Einer- und Doppelmolekülen im Sinne des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes 10) — zu beschreiben, scheiterten aber gerade an dem erfaßbaren kleinen Konzentrationsbereich; da nämlich in diesem kleinen Bereich weder auf vollständige Dissoziation, noch auf vollständige Assoziation extrapoliert werden konnte, war es unmöglich (siehe unten), aus der scharfen Bande allein quantitative Schlüsse zu ziehen. Es wurde also in jedem Falle versucht, die Intensität der diffusen Bande mit heranzuziehen. Gegen die Verwendungsmöglichkeit dieser letzteren müssen aber schon infolge der beobachteten Breitenänderung und der Änderung der Frequenzlage mit der Kon-

<sup>1)</sup> Linus-Pauling, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 94.

2) J. Errera und H. Sack, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 728.

3) J. J. Fox und A. E. Martin, Proc. Roy. Soc. London (A) 162 (1937) 419.

4) Die Werte der Assoziationsbande (v=2) gelten für Äthylalkohol.

5) Vgl. Anmerkung 3, 4, 5, 7, 8 auf S. 229.

6) R. M. Badger und S. H. Bauer, J. chem. Physics 5 (1937) 369, 605. 839.

7) Vgl. Anmerkung 7 auf S. 229.

8) Vgl. Anmerkung 9 und 10 auf S. 229.

9) Im Gebiete der Grundschwingung ist zudem die Absorption so stark, daß nur an relativ kleinen Konzentrationen gemessen werden kann (vgl. Anmerkung 9 auf S. 229).

10) Vgl. Anmerkung 9 auf S. 229.

zentration schwerste Bedenken erhoben werden. Berücksichtigt man ferner, daß die Assoziation durchaus nicht auf die Bildung kleiner Molekülkomplexe, wie das zum Teil angenommen wurde, beschränkt bleibt¹) und daß demzufolge eine sehr starke Strukturänderung dieser Bande zu erwarten ist, so muß ihre Heranzichung zu quantitativen Intensitätsmessungen vollständig abgelehnt werden. Diese Behauptung wird auch durch die vorliegenden Messungen in vollem Umfange bestätigt. Es liegen denn auch in keinem Fall, wo eine solche Messung durchgeführt wurde, ausreichende quantitative Ergebnisse über den Assoziationsvorgang vor. Eine derartige Ermittelung der Assoziation wird demnach nur durch die scharfe OH-Bande, gemessen über einen sehr großen Konzentrationsbereich, möglich sein.

Da sich nun Phenol infolge seiner relativ überlagerungsfreien Banden und besonders auf Grund seiner guten Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff zu solehen Untersuchungen gut eignet, wurde es im folgenden verwendet, um zunächst zwei wichtige Fragen der Problemstellung zu lösen:

- 1. Gilt das Massenwirkungsgesetz?
- 2. Ist die spektroskopische Methode zur Untersuchung von stöchiometrischen Beziehungen zwischen assoziiertem und nicht assoziiertem Anteil in der Lösung überhaupt geeignet?

Beide Fragen können im folgenden bejahend beantwortet werden. Zur ersteren Frage nehmen eine Reihe neuer, zum Teil erst nach Absehluß der vorliegenden Untersuchungen erschienener Arbeiten, besonders von K. L. Wolf und Mitarbeitern, bereits Stellung 1) 2). Auch sie kommen auf Grund der nach gänzlich anderen Methoden ermittelten Assoziationsvorgänge zum gleichen Resultat, so daß beide Arbeitsrichtungen sich in sehöner Weise ergänzen.

Wichtig war es vor allem, den Konzentrationsbereich möglichst weit zu wählen, und gerade die von uns neu entwickelte photoelektrische Meßmethodik<sup>3</sup>), die noch ganz geringe Absorptionsänderungen zu erfassen gestattet, ermöglicht es, bis zu niedrigen Konzentrationen vorzudringen. Im vorliegenden Fall betrug der Konzentrationsbereich 0'0375 bis 6 Mol/l, also etwa 1:200. Um dabei einen Einfluß

Dies wird auch durch anderweitige Messungen von K. L. Wolf und H. Harms (Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 359) bestätigt.
 H. Dunken, Z. physik Chem. (B) 45 (1940) 201.
 H. Kempter, erscheint Z. Physik (1940).

der Absorption des Lösungsmittels zu vermeiden, wurde stets gegen die ungefähr äquivalente Menge desselben gemessen. Die Versuchsanordnung ist an anderer Stelle ausführlicher beschrieben worden 1). Auch zeigt die dort mitgeteilte eingehende Untersuchung der Fehlerquellen, daß systematische Fälschungen der vorliegenden Ergebnisse nicht vorhanden sind. Die Meßgenauigkeit selbst betrug etwa  $\pm 2\%$  des Absorptionskoeffizienten bei einer Maximalabsorption der Banden von nur 5%, d. h. es konnten somit noch Absorptionsänderungen von 1 bis  $3^{0}/_{00}$  festgestellt werden.

# a) Messungen an der OH-Bande 2 9680.

Die erhaltenen Absorptionskurven, bezogen auf gleiche Schichtdicke und gleiche Konzentration, sind in den Abb. 1 bis 3 wiedergegeben. Für die hohen Konzentrationen 6, 3 und 1 5 Mol/l ist der Verlauf der breiten Assoziationsbande nach Abzug des von der scharfen OH-Bande herrührenden Überlagerungsanteiles jeweils gestrichelt gezeichnet. Für die letzteren wurde dabei eine symmetrische Form angenommen, so daß sich der überlagerte Teil durch Umklappen um die durch die Bandenspitze senkrecht zur Abszisse verlaufende Gerade ermitteln ließ. Die Isolierung der scharfen OH-Bande

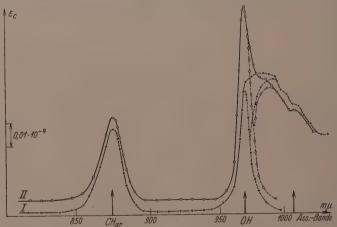


Abb. 1. Absorption von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff bezogen auf gleiche Schichtdicke und gleiche Konzentration. I 6.0, II 3.0 Mol/l.

<sup>1)</sup> H. KEMPTER, erscheint Z. Physik (1940).

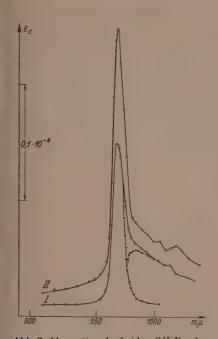


Abb. 2. Absorption der beiden OII-Banden des Phenols in Tetrachlorkohlenstoff bezogen auf gleiche Schichtdicke und gleiche Konzentration. I 1.5, II 0.75 Mol/l.

—————— Überlagerungsfreie
Assoziationsbande.

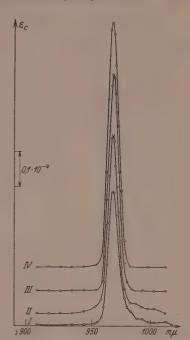


Abb. 3. Absorption der scharfen OH-Bande von Phenol in Tetrachlor-kohlenstoff bezogen auf gleiche Schicht-dicke und gleiche Konzentration.

I 0'3, II 0'15, III 0'075,

IV 0'0375 Mol/l,

bei der Konzentration c=6 Mol/l ist wegen der vollständigen Überlagerung durch die Assoziationsbande allerdings unsicher. Da jedoch die Lage der Bandenspitze aus den Kurven der niedrigeren Konzentrationen bekannt ist, dürfte der in Abb. 1 angegebene Kurvenverlauf nicht allzu stark von dem tatsächlichen Verlauf der OH-Bande abweichen. Die Halbwertsbreite der scharfen OH-Bande kann nach Abzug des Überlagerungsanteils einheitlich für alle Konzentrationen mit  $110\pm 5$  Å angegeben werden. Über die Assoziationsbande kann betreffs auftretender Verlagerung des Bandenmaximums und Änderung der Bandenbreite infolge des geringen Auflösungsvermögens der Apparatur quantitativ wenig ausgesagt werden. Jedenfalls zeigen, wie eingangs schon erwähnt wurde, Struktur und Kurven-

verlauf, daß diese Banden für eine Messung gänzlich ungeeignet sind. Ein besseres Auflösungsvermögen des Spektralapparates dürfte dieses sicher noch mehr bestätigen.

In Tabelle 3 sind die nach der Beziehung  $I=I_0$  10<sup>--e-cd</sup> berechneten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_c$  der Baudenspitzen der CH-Bande (v=4) und auch der scharfen OH-Bande wiedergegeben. Die Abweichung der letzteren vom Beerschen Gesetz zeigt Abb. 4. in der das Produkt  $\varepsilon_c$ : c als Funktion der Konzentration aufgetragen ist. Diese Darstellung bietet zugleich die Möglichkeit, aus der Tangente an die

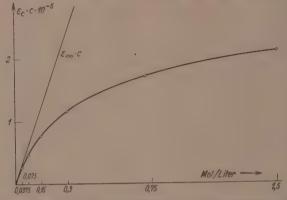


Abb. 4. Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $(\varepsilon_c\cdot c)$  von Phenol in Tetraehlorkohlenstoff in Abhängigkeit von der Konzentration.

erhaltene Kurve im Punkte  $c\!=\!0$  genähert den Extinktionskoeffizienten für unendliche Verdünnung zu ermitteln. Eine genauere Bestimmung dieses Wertes ist weiter unten angegeben.

Der Quotient  $\varepsilon_{ci}, \varepsilon_{\infty}$  ist also nach dem vorhergesagten der Dissoziationsgrad  $\alpha$ , d. h. der Bruchteil der in der Lösung vorhandenen Einermoleküle, gemessen in Einheiten der Gesamtzahl eingewogener Phenolmoleküle. Diese Art der Bestimmung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  setzt allerdings voraus, daß die scharfe OH-Bande tatsächlich nur den Einermolekülen zuzuordnen ist, daß also eine etwaige Beeinflussung dieser Bande durch Überlagerung der Assoziationsbande nicht besteht. Übereinstimmend mit früheren Messungen¹) und wie durch eine genaue Kritik der erhaltenen Absorptionskurven noch bestätigt wurde, können diese Forderungen jedoch als erfüllt betrachtet werden.

<sup>1)</sup> Vgl. die auf S. 229 und 230 angegebene Literatur.

Unter Benutzung des so definierten Dissoziationsgrades  $\alpha$  wurde nun zunächst versucht, den Assoziationsvorgang über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich als ein Gleichgewicht zwischen Einer- und Doppelmolekülen im Sinne der Reaktion

$$Ph + Ph \leq Ph_o$$

aufzufassen. Bei Bestehen eines solchen Gleichgewichtes müßte sich nach dem Massenwirkungsgesetz der Assoziationsvorgang durch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz darstellen lassen. Beachtet man, daß gemäß der oben eingeführten Definition  $(1-\alpha)$  die Zahl derjenigen Einermoleküle bedeutet, die sich zu Doppelmolekülen vereinigt haben und demnach die Anzahl der letzteren  $(1-\alpha)/2$  beträgt, so wird dieses Gesetz durch die Beziehung  $K_c=2$   $\alpha^2c/(1-\alpha)$  wiedergegeben.

Wie indessen die Abnahme der nach dieser Formel ermittelten  $K_c$ -Werte in Tabelle 2 zeigt, läßt sich die Phenolassoziation über den

Tabelle 2. Ermittelung der Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  des Assoziationsvorganges von Phenol in  $CCl_4$  nach dem Ostwaldschen Vordünnungsgesetz.

Konzentration	α	$K_c$	`a · c
Mol/l	%	Mol/l	Mol/I
0	100		physical and the state of the s
0.0375	86.1	0.388	3.2.10-2
0.075	75.8	0.358	5.7.10-2
0.12	62.5	0.315	9.4.10-2
0.3	47.0	0.250	14.1.10-2
0.75	27.8	0.161	20.9.10-2
1.5	17:1	0.106	25.7.10-2
3.0	10.1	0.066	30.3.10-8
6.0.	5.4	0.037	32.4.10-2

gemessenen Konzentrationsbereich nicht durch ein Gleichgewicht zwischen Einer- und Doppelmolekülen darstellen. Aus dem Verlauf der  $K_c$ -Werte kann höchstens auf ein Überwiegen eines solchen Gleichgewichtes bei niedrigen Konzentrationen geschlossen werden. Für hohe Konzentration scheint hingegen das Produkt  $\alpha \cdot c$  (siehe Tabelle 2) einem Grenzwert zuzustreben. Da  $\alpha \cdot c$  aber mit dem Partialdruck der vorhandenen Einermoleküle identisch ist, kann somit der Dissoziationsvorgang bei hohen Konzentrationen gewissermaßen als ein Verdampfungsprozeß der Einermoleküle aus den Komplexen großer Mehrfachmoleküle gedeutet werden.

Auf Grund des hier angedeuteten Verlaufes der Assoziation bei starker Verdünnung und hoher Konzentration wird daher der Gedanke nahe gelegt, den Gesamtassoziationsvorgang am einfachsten als eine allgemeine bimolekulare Anlagerungsreaktion

$$Ph_n + Ph \rightleftharpoons Ph_{n+1}$$

aufzufassen, die dem Massenwirkungsgesetz folgt 1). Tut man das und bezeichnet man mit  $\alpha_n$  denjenigen Bruchteil der eingewogenen Phenolmoleküle, die sich zu einem n-fachen Komplex vereinigt haben, so folgt für ein dimeres Gleichgewicht die Beziehung

$$\alpha^2 \cdot c = \frac{\alpha_2}{2} \cdot K_{c_1},$$

also für  $\alpha_2=1-\alpha$  die oben angegebene Formel für das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. Die Bildung von Dreifachkomplexen

$$Ph + Ph_2 \stackrel{\longleftarrow}{\Longrightarrow} Ph_3$$

läßt sich nach diesen Überlegungen durch die Beziehung

$$\frac{\alpha_3}{2} \alpha \cdot c = \frac{\alpha_3}{3} K_{c_2},$$

oder den aus obiger Gleichung folgenden Wert für  $\alpha_2$  hierin eingesetzt durch  $\alpha_3 = 3\,\alpha\,\frac{(\alpha\cdot c)^2}{K_1 + K_2}$ 

darstellen. In dieser Richtung fortfahrend folgt für die allgemeine Reaktionsgleichung der Ausdruck:

$$\alpha_n = n\alpha \frac{(\alpha \cdot c)^{n-1}}{K_{c_1} \cdot K_{c_2} \cdot K_{c_3} \dots K_{c_{n-1}}}.$$

Nimmt man nun an, daß die Assoziationsneigung unabhängig von der Assoziationshöhe  $n^2$ ) (Zähligkeit nach K. L. Wolf<sup>3</sup>)) ist, d. h. daß  $K_{c_1} = K_{c_2} = \ldots = K_{c_n} = K_c$ , so folgt für die allgemeine Anlagerungsreaktion

reaction 
$$Ph_n + Ph \leq Ph_{n+1}$$
 die Beziehung:

 $\alpha_n = n \alpha \left[ \frac{\alpha \cdot c}{K_c} \right]^{n-1}. \tag{1}$ 

<sup>1)</sup> Selbstverständlich lassen sich aus einem Gleichgewicht niemals Rückschlüsse auf eine bestimmte Reaktionsfolge ziehen. Die vorliegende Reaktion wurde nur gewählt, weil sie uns am einfachsten erschien und am klarsten die Ableitung der Formel erkennen läßt. 2) Unter Assoziationshöhe n ist die Anzahl der zu einem Molekülkomplex assoziierten Einermoleküle verstanden. 3) Vgl. Anmerkung 1 auf S. 231. Seine "mittlere Zähligkeit"  $\hat{f}$  ist hier  $1/\sqrt{n}$ , ferner ist  $K_c = c/f(f-1)$ .

Berücksichtigt man ferner, daß nach der obigen Definition  $\sum \alpha_n = 1$  sein muß, so folgt aus  $\alpha \sum n \ x^{n-1} = \alpha/(1-x)^2 = 1$  mit  $x = \alpha \cdot c/K_c$  für den Gesamtassoziationsvorgang die Beziehung:

$$K_c = \frac{\alpha \cdot c}{1 - V\alpha}, \qquad (2)$$

Setzt man hierin für  $\alpha$  den Wert  $\varepsilon_c/\varepsilon_{\infty}$  ein, so ergibt sich die Formel  $(\varepsilon_c \cdot c) = \alpha - b \, V \overline{\varepsilon_c},$ 

mit  $a = K_c \varepsilon_{\infty}$  und  $b = K_c \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$ . Bei Gültigkeit der oben gemachten Überlegungen muß also  $\varepsilon_c \cdot c$  als Funktion von  $\sqrt{\varepsilon_c}$  aufgetragen eine

Gerade ergeben, aus deren Abszissenabschnitt a und deren Steigungsmaß — b sich dann die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  und der Extinktionskoeffizient für unendliche Verdünnung  $\varepsilon_{\infty}$  recht genau ermitteln lassen:

$$K_c = \frac{b^2}{a}$$
 und  $\varepsilon_{\infty} = \left(\frac{a}{b}\right)^2$ .

Wie Abb. 5 zeigt, ist der lineare Verlauf zwischen  $\sqrt{\varepsilon_c}$  und  $\varepsilon_c \cdot c$  recht gut erfüllt. Die außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung bei c=6 Mol/l ist infolge der bereits besprochenen schlechten Bestimmungsmöglichkeit der scharfen OH-Bande bei dieser Konzentration nicht verwunderlich. Die aus den Größen a und b ermittelten Werte für  $K_c$  und  $\varepsilon_\infty$  sind 0'443 Mol/l bzw. 0'815·10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Mol. Die

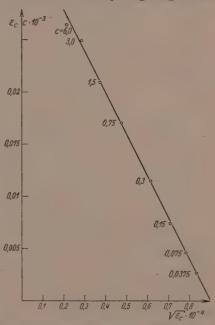


Abb. 5. Assoziationsgleichgewicht von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff nach Gleichung(2). Konzentrationsbereich 1:200.

Konzentrationsabhängigkeit der  $\alpha$ -Werte zeigt Tabelle 3. Gleichzeitig sind in Spalte 4 dieser Tabelle die aus der Beziehung (2) ermittelten  $K_c$ -Werte eingetragen. Sieht man von dem ungenauen Wert für die Konzentration c=6 Mol/l ab, so sind sämtliche  $K_c$ -Werte innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 0.005$  Mol/l oder  $\pm 1.0$  konstant. Im Falle des Phenols läßt sich also der Assoziationsvorgang tat-

Tabelle 3. Absorptionskoeffizient  $\epsilon_c$  der scharfen OH-Bande, Dissoziationsgrad a, Gleichgewichtskonstante  $K_c$  nach Gleichung (2) und Absorptionskoeffizient der  $CH_{\rm ar}$ -Bande von Phenol in  $CCl_4$ .

c	$\varepsilon_c(OH)$	c:	$K_c$	$\varepsilon_c(CH_{\mathrm{ar.}})$
Mol/l	cm <sup>2</sup> /Mol	%	Mol/l	
0	0.812.10-4	100 -		goveton
0.0375	0.701.10-4	86.1	0.448	
0.075	0.618.10-4	75.8	0.438	
0.12	0.509.10-4	62.5	0.448	0.0410.10-4
0.3	0.383.10-4	47.0	0.447	0.0390 · 10 - 4
0.75	$0.227 \cdot 10^{-4}$	27.8	0.442	0.0376.10-4
1.5	0.139.10-4	17:1	0.438	0.0366.10-4
3	$0.083 \cdot 10^{-4}$	10.1	0.445	0.0361.10-4
6	$0.044 \cdot 10^{-4}$	5.4	0.422	0.0361.10-4

sachnen durch die Form darstellen. dieser Formel wär Alkoholen und orga sie dürfte allerding An Hand der weiterhin möglich, Verteilung der Häu Komplex zusamme über die verschied machen. Setzt mar sich ergebenden  $K_{\alpha}$  folgt hieraus  $\alpha_n = 0$ 

Abb. 6. Häufigkeit der assoziierten Einermoleküle in Abhängigkeit von der Assoziationshöhe n und Konzentration nach Gleichung (3), I 0°0375, II 0°075, III 0°15, IV 0°3, V 0°75. VI 1°5, VII 3°0, VIII 6°0 Mol/l.

sächlich durch die Gleichung (1) in geschlossener Form darstellen. Die allgemeine Gültigkeit dieser Formel wäre noch durch Messungen an Alkoholen und organischen Säuren nachzuweisen; sie dürfte allerdings kaum zu erwarten sein.

An Hand der Gleichungen (1) und (2) ist es weiterhin möglich, quantitative Aussagen über die Verteilung der Häufigkeit  $\alpha_n$  der zu einem n-fachen Komplex zusammengeschlossenen Einermoleküle über die verschiedenen Assoziationshöhen n zu machen. Setzt man nämlich den aus Gleichung (2) sich ergebenden  $K_c$ -Wert in Gleichung (1) ein, so folgt hieraus  $\alpha_n = n\alpha \left[1 - \sqrt{\alpha}\right]^{n-1}.$  (3)

Die nach dieser Beziehung für die untersuchten Konzentrationen berechneten  $\alpha_n$ -Werte sind in Tabelle 4 und Abb. 6 in Abhängigkeit von der Assoziationshöhe n dargestellt. Wie besonders letztere sehr deutlich zeigt, ist für die Konzentrationen 0'0375, 0'075, 0'15 und 0'3 Mol, 1 die Anzahl der nicht in die Assoziation

verwickelten Einermoleküle

noch am häufigsten. Erst bei der Konzentration 0.75 Mol/l ist die Zahl der ungestörten Phenolmoleküle etwa gleich derjenigen, die zur Bildung von Doppelmolekülen beitragen, und mit noch höheren Konzentrationen tritt allmählich die Zahl der ersteren gegen die in Mehrfachmolekülen vereinigten Einermoleküle zurück. Gleichzeitig mit der Verschiebung des Häufigkeitsmaximums tritt eine allmähliche Verbreiterung und Verflachung der Verteilungskurve auf, so daß z. B. bei der Konzentration c=6 Mol/l  $a_{10}$  bereits 5% umfaßt, während, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, rund  $^1/_4$  aller Phenolmoleküle für diese Konzentration sich bereits zu Molekülkomplexen mit einer Assoziationshöhe größer als zehn vereinigt haben. Die Annahme, daß sich die Assoziationshöhe in engen Grenzen hält, ist also nur bei sehr schwachen Konzentrationen einigermaßen berechtigt, für hohe Konzentrationen hingegen verteilen sich die Polymeren über einen recht breiten Bereich.

Tabelle 4. Abhängigkeit der Zahl der assoziierten Einermoleküle von der Konzentration.

nc	0.0375	0.075	0.12	0.3	0.75	1.2	3	6
$egin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$a_n = 86.1 \%$ $12.2$ $1.3$ $0.12$ $0.01$	$a_n = 75.8$ $19.7$ $3.8$ $0.66$ $0.10$ $0.02$	$a_n =$ $62.5$ $26.3$ $8.3$ $2.3$ $0.61$ $0.15$ $0.04$	$lpha_n = 47^{\circ}0$ $29^{\circ}6$ $14^{\circ}0$ $5^{\circ}9$ $2^{\circ}3$ $0^{\circ}88$ $0^{\circ}32$ $0^{\circ}11$ $0^{\circ}04$	$ \alpha_n = 27.8 $ $ 26.2 $ $ 18.5 $ $ 11.7 $ $ 6.9 $ $ 3.9 $ $ 2.1 $ $ 1.1 $ $ 0.6 $ $ 0.3 $ $ 0.9 $	$a_n = $ 17.1 19.9 17.5 13.7 10.0 7.1 4.8 3.2 2.1 1.4 3.2	$a_n = 10.1$ $13.8$ $14.1$ $12.8$ $10.9$ $8.9$ $7.1$ $5.6$ $4.3$ $3.2$ $4.3$	$ \begin{vmatrix} a_n = \\ 5.4 \\ 8.3 \\ 9.5 \\ 9.8 \\ 9.4 \\ 8.6 \\ 7.7 \\ 6.8 \\ 5.8 \\ 5.0 \\ 23.6 \end{vmatrix} $

## b) Messungen an der CH-Bande λ 8720.

Für die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_c(CH)$  der aromatischen CH-Bande  $\lambda$  8720 wurde, im Gegensatz zu früheren Messungen an nicht assoziierenden Flüssigkeiten 1), ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit festgestellt (siehe Tabelle 3, Spalte 5). Infolge der schwachen Absorption dieser Banden bei starken Verdünnungen 2) ließen sich

H. Kempter, Z. Physik (1940).
 Ein Vergleich der spezifischen Absorption der CH-Bande mit der auf gleiche Halbwertsbreite korrigierten Absorption der scharfen OH-Bande für c=o zeigt, daß letztere etwa den 60 fachen Wert

die Extinktionskoeffizienten mit hinreichender Genauigkeit nur bis zur Konzentration c=0.15 messend verfolgen. Der für diese Konzentration gemessene  $\varepsilon_c(CH)$ -Wert ist gegenüber dem für c=6 Mol/l ermittelten Extinktionskoeffizienten um  $10^{\circ}$  gesunken. Führt man diese Abweichung auf den Einfluß der OH-Dipole zurück und nimmt man ferner an, daß derselbe unabhängig von der Assoziationshöhe n ist, so lassen sich die  $\varepsilon_c(CH)$ -Werte durch die einfache Mischungsregel  $\varepsilon_c(CH) = \varepsilon'_{\infty}\alpha + \varepsilon'_{0}(1-\alpha)$  (4)

darstellen. Hierin bedeuten  $\varepsilon_{\infty}'$  den Extinktionskoeffizienten der CH-Bande für unendliche Verdünnung und  $\varepsilon_{0}'$  denjenigen für vollständige

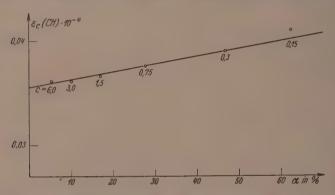


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Gesamtabsorption der ar. CH-Bande (r=4) von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff nach Gleichung (4).

Assoziation. Da sowohl  $\alpha$  wie auch  $\varepsilon_c(CH)$  gemessen werden können, ist es möglich, die Größen  $\varepsilon_\infty'$  und  $\varepsilon_0'$  graphisch aus der Beziehung (4)

$$\varepsilon_{c}(CH) = \alpha \left(\varepsilon_{\infty}' - \varepsilon_{\mathbf{0}}'\right) + \varepsilon_{\mathbf{0}}'$$

zu ermitteln (siehe Abb. 7). Es ergaben sich für  $\varepsilon_0'$  und  $\varepsilon_\infty'$  die Werte  $0.0356 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $0.0430 \cdot 10^{-4}$  cm²/Mol. Gleichzeitig wurde für die spezifische Absorption der CH-Bande im Phenol der Wert  $0.0860 \cdot 10^{-5}$  ermittelt. Mit einer Abweichung von nur 1.0% reiht sieh der so gefundene Wert recht gut in die an anderer Stelle¹) angeführten Ergebnisse über die spezifische Absorption der aromatischen CH-Bindungen ein.

besitzt. Dieser Unterschied ist verständlich, da die CH-Bande in der dritten und die OH-Bande in der zweiten Oberschwingung gemessen ist.

<sup>1)</sup> H. Kempter, erscheint Z. Physik (1940).

#### Zusammenfassung.

Abschließend kann somit über den Assoziationsvorgang des Phenols gesagt werden:

- 1. Der Assoziationsvorgang läßt sich in seiner Gesamtheit mit hinreichender Genauigkeit an der scharfen "OH-Bande" und nur an dieser quantitativ verfolgen. Eine Heranzichung der diffusen Assoziationsbande für diesen Zweck ist abzulehnen.
- II. Der Absorptionskoeffizient der Bandenspitze der scharfen Bande, gemessen in Einheiten des (extrapolierten) Koeffizienten für unendliche Verdünnung, gibt direkt den Bruchteil der nicht assoziierten Moleküle in der Lösung an.
- 111. Der Assoziationsvorgang gehorcht dem Massenwirkungsgesetz und die Assoziation läßt sich in dem gesamten gemessenen Konzentrationsbereich am einfachsten als eine bimolekulare Anlagerungsreaktion denken, nach dem Schema

$$Ph + Ph_n \leq Ph_{n+1}$$
.

IV. Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  ist beim Phenol unabhängig von der Assoziationshöhe n und läßt sich in geschlossener Form durch die Beziehung

$$K_c = \frac{ec}{1 - V_{cc}} = 0.443 \text{ Mol/l}$$

erfassen ( $\alpha = Dissoziationsgrad$ ).

V. Die Verteilung der Einermoleküle auf die verschiedenen Assoziationshöhen n läßt sich dann durch die Beziehung

$$\alpha_n = n\alpha \left(1 - \sqrt{\alpha}\right)^{n-1}$$

bestimmen. Eine obere Grenze für n seheint nicht zu bestehen.

VI. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_c(CH)$  der aromatischen CH-Bande von der Konzentration kann durch die Mischungsregel

$$\varepsilon_c(CH) = 0.0430 \cdot 10^{-4} \, \alpha + 0.0356 \cdot 10^{-4} \, (1-\alpha)$$

dargestellt werden.

Vorliegende Untersuchungen wurden liebenswürdigerweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft sowie der I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen unterstützt. Den Förderern sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Freiburg, April 1940.

# Die Wanderungsgeschwindigkeit von Protonen im elektrischen Feld in der a-Phase des Systems Palladium—Wasserstoff.

Von

## Carl Wagner und Gerhard Heller.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 6. 5. 40.)

Die Überführungszahl von Wasserstoff in Palladium (α-Phase im Gleichgewicht mit Wasserstoffgas von 1 Atm. Druck) wurde zu 0.79·10<sup>-6</sup> bei 182° C und zu 1.19·10<sup>-6</sup> bei 240° C bestimmt. Hieraus berechnen sich Protonen-Wanderungsgeschwindigkeiten von 1.46·10<sup>-4</sup> bzw. 2.80·10<sup>-4</sup> cm²·Volt<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>. Diese Zahlen sind ungefähr 0.4 bis 0.55 mal kleiner als die Werte, die aus der Diffusionsgeschwindigkeit berechnet werden. Der Unterschied ist durch Abschirmung der Protonenladung durch Elektronen sowie durch Elektrophorese (Elektronenreibung) qualitativ deutbar.

#### 1. Problemstellung.

A. COEHN, W. SPECHT, H. REINHARDT, H. JÜRGENS und K. SPER-LING¹) haben gezeigt, daß Wasserstoff in Palladiumdrähten im elektrischen Felde in entgegengesetzter Richtung wie die Elektronen wandert. Wasserstoff in Palladium ist somit mindestens teilweise in Form von Protonen gelöst. Zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit von Ionen im elektrischen Felde und der Diffusionsgeschwindigkeit ohne äußeres elektrisches Feld bestehen enge Beziehungen, die zuerst von W. Nernst<sup>2</sup>) für wässerige Lösungen aufgedeckt worden sind. Eine Auswertung der Versuche von A. Coehn und Mitarbeitern hat B. Duhm³) in Verbindung mit eigenen Diffusionsmessungen vorgenommen. Hiernach ist die experimentell gefundene Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld ungefähr 25 mal kleiner als aus der Diffusion berechnet. Das Ergebnis kann so gedeutet werden, daß durch die Elektronen in unmittelbarer Nachbarschaft eines Protons eine negative Ladungswolke gebildet wird, so daß die "effektive" Ladung, die für die Bewegung des einzelnen Protons maßgebend ist,

A. COEHN, Naturwiss. 16 (1928) 183; Z. Elektrochem. 35 (1929) 676.
 A. COEHN und W. SPECHT, Z. Physik 62 (1930) 1. A. COEHN und H. JÜRGENS,
 Z. Physik 71 (1931) 179. A. COEHN und K. SPERLING, Z. Physik 83 (1933) 291.
 W. NERNST, Z. physik. Chem. 2 (1888) 613.
 B. Duhm, Z. Physik 94 (1935) 434; 95 (1935) 801.

nur ungefahr  $^{1}/_{25}$  der Elementarladung beträgt. Theoretische Überlegungen über den Abschirmungseffekt der Elektronenwolke sind von J. Franck  $^{1}$ ) sowie von K. F. Herzfeld und M. Goeppert-Mayer  $^{2}$ ) veröffentlicht worden; in der bisher durchgeführten Näherung ergeben sich keine quantitativen Aussagen.

Die vorliegenden Messungsergebnisse erscheinen nicht vollauf befriedigend. B. Duhm hat besonders darauf hingewiesen, daß im System Pd H bekanntlich zwei verschiedene Phasen auftreten, und daß Diffusionsmessungen nur im Existenzgebiet einer einzelnen homogenen Phase auswertbar sind. Als α-Phase findet sich eine Lösung von wenigen Atomprozent Wasserstoff in Palladium. Die  $\beta$ -Phase entsteht bei höheren Wasserstoffgehalten (z. B. über 0.64 g-Atom H auf 1 g-Atom Pd), besitzt aber im übrigen gleiche Schwerpunktslagen der Pd-Atome. B. Duhm hat Diffusionsmessungen sowohl an der α-Phase als auch an der β-Phase im homogenen Zustandsgebiet ausgeführt. Hingegen sind die Wanderungsgeschwindigkeiten im elektrischen Felde von A. COEHN in Palladiumdrähten bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase ermittelt worden. Obwohl Diffusionsversuche in Systemen mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase erheblich gestört sind, nimmt B. Duнм an, daß die entsprechenden Versuche für die Wanderung im elektrischen Felde nicht wesentlich gestört sind.

Eine Klärung der vorhandenen Unsicherheiten über die quantitativen Beziehungen zwischen Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Felde und Diffusion erscheint daher wünschenswert. Hierzu wurden die nachfolgend beschriebenen Versuche über Protonenwanderung im elektrischen Felde für die  $\alpha$ -Phase des Systems Pd H bei Temperaturen von  $182^\circ$  und  $240^\circ$  C ausgeführt. Die Diffusionskoeffizienten unter gleichen Bedingungen sind aus Untersuchungen von W. Jost und A. Widmann³) bekannt.

#### 2. Versuchsmethodik.

Ein Palladiumdraht von 0'1 mm  $\varnothing$  mit beiderseits durch Punktschweißung befestigten Goldzuleitungsdrähten von 0'3 mm  $\varnothing$  wurde in ein Kapillarrohr aus Jenaer Thermometerglas von 1'2 mm lichtem Durchmesser auf eine Strecke von 10 mm eingeschmolzen. Die beider-

J. Franck, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl. Fachgruppe II,
 Nr. 44.
 K. F. Herzfeld und M. Goeppert-Mayer, Z. physik. Chem. (B)
 (1934) 203.
 W. Jost und A. Widmann, Z. physik. Chem. (B)
 (1935) 247; (B)
 (1940) 285.

seits vorhandenen Kapillarräume  $K_1$  und  $K_2$  waren nach Abb. 1 über zwei Schliffe durch das Kapillarrohr  $K_3$  miteinander verbunden, in dessen Mitte sich 1 Tropfen  $\alpha$ -Bromnaphthalin befindet. Der Querschnitt von  $K_3$  war zuvor durch Kalibrieren mit 1 Hg-Tropfen zu 0 00723 cm² bestimmt worden. Ferner waren die Kapillarräume  $K_1$  und  $K_2$  über die Hähne 1 und 2 über den Vorraum VR an die Wasserstoffzuleitung (Hahn 3) sowie an eine Quecksilber-Diffusionspumpe (Hahn 4) anzuschließen. Der Palladiumdraht mit anschließenden Kapillarräumen  $K_1$  und  $K_2$  konnte durch einen elektrischen Ofen

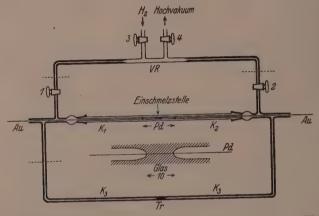


Abb 1. Versuchsanordnung zur Messung der Überführungszahl von Wasserstoff in Palladium. Pd Palladiumdraht 0.1 mm  $\varnothing$ ; Au Golddraht 0.3 mm  $\varnothing$ ;  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  Kapillarräume; VR Vorraum; Tr Tropfen von a-Bromnaphthalin; 1, 2, 3, 4 Hähne. Die punktierten Linien bezeichnen die Stellen, an denen die einzelnen Teilstücke nach deren Einbau in den Ofen zusammengeblasen wurden.

mit Aluminiumblock auf die Versuchstemperatur T' geheizt werden, während die übrigen Leitungen, insbesondere das Kapillarrohr  $K_3$  auf Zimmertemperatur T'' blieben. Nach Zusammensetzen der Apparatur wurde bei geöffneten Hähnen 1, 2 und 4 evakuiert, auf Versuchstemperatur geheizt, Hahn 4 geschlossen, Wasserstoff über Hahn 3 zugelassen und die Hähne 1 und 2 geschlossen. Alsdann wurde der Strom für den Versuchsdraht eingeschaltet. Die Überführung von Wasserstoff wird quantitativ durch die Zunahme der Wasserstoffmenge im Kathodenraum bzw. Abnahme der Wasserstoffmenge im Anodenraum, d. h. praktisch durch die Verschiebung des  $\alpha$ -Bromnaphthalintropfens im Kapillarrohr  $K_3$  gemessen. Bei einem Querschnitt von

0.00723 cm² entspricht 1 mm Verschiebung einer Volumänderung von  $7.23 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>, d. h. bei T'' = 293 (20° C) und 1 Atm. Druck einer Wasserstoffüberführung von  $3.00 \cdot 10^{-8}$  Mol  $H_2 = 6.00 \cdot 10^{-8}$  g-Atom H. Um diese Empfindlichkeit ausnutzen zu können, muß die Tröpfchenlage in K3 ohne Stromfluß durch den Pd-Draht hinreichend konstant sein. Als unmittelbare Folge der Gasgesetze ergibt sich eine Tröpfehenverschiebung nach rechts, wenn die rechte Hälfte der Meßkapillare K3 durch kalte Zugluft ein wenig gegenüber der linken Hälfte abgekühlt wird. Eine Verschiebung nach rechts tritt ferner auf, wenn die Zimmertemperatur  $T^{\prime\prime}$  rechts und links gleichmäßig erhöht wird, wenn aber das Raumverhältnis zwischen nicht geheiztem Kapillarrohr (T'') und geheiztem Kapillarrohr (T') links größer ist als rechts. (Umgekehrte Wirkung hat ein gleichmäßiger Anstieg der Ofentemperatur.) Zur Verminderung derartiger Störungen, deren Ausmaß vor dem Aufbau der Apparatur rechnerisch abgeschätzt wurde, haben sich folgende Vorkehrungen bewährt.

- 1. Aufstellung der Apparatur in einem kleinen abgeschlossenen Raum ohne wesentliche Luftbewegung. Die Zimmertemperatur  $T^{\prime\prime}$  konnte durch eine Zusatzheizung ziemlich genau auf  $20\pm1^{\circ}\,\mathrm{C}$  gehalten werden, da der Raum bei verdunkeltem Fenster thermisch sehr gut isoliert war.
- 2. Konstanthaltung der Ofenheizung durch Vorschaltung von Eisenwasserstofflampen; Messung der Ofentemperatur mit Platinwiderstandsthermometer; Konstanz etwa  $\pm 1^{\circ}$ .
- $3.\,$  Möglichst symmetrischer Aufbau von linker und rechter Hälfte des Kapillarsystems.

Bei Blindversuchen ohne Strom bzw. mit Wechselstrom im Pd-Draht wurden Nullpunktsschwankungen der Tröpfehenlage in der Meßkapillare  $K_3$  von  $\pm 0.5$  mm gefunden.

## 3. Versuchsergebnisse.

Messungen zur Bestimmung der Wasserstoffüberführungszahl wurden zunächst mit 0.5 A Gleichstrom ausgeführt, um möglichst rasch ein qualitatives Ergebnis und eine Prüfung der Funktionsfähigkeit der Apparatur zu erhalten. Diese Versuche können jedoch nur als Vorversuche gewertet werden, da bei 0.5 A Stromstärke so viel Joulesche Wärme im Palladiumdraht erzeugt wird, daß eine nicht unerhebliche stationäre Übertemperatur des Drahtes relativ zur Ofentemperatur auftritt. Da die Joulesche Wärme und damit auch

die Übertemperatur dem Quadrat der Stromstärke proportional ist. kann praktisch die Übertemperatur durch Verminderung der Stromstärke verhältnismäßig leicht auf einen praktisch zu vernachlässigenden Betrag vermindert werden. Die Hauptversuche wurden daher mit 0.2 A ausgeführt und zur Erhöhung der Genauigkeit entsprechend länger ausgedehnt. Hinreichende zeitliche Konstanz dieser Stromstärke wurde durch Vorschalten einer Eisenwasserstofflampe gesichert. Die Methodik der Berechnung von Übertemperaturen ist kürzlich von K. E. Schwarz<sup>1</sup>) beschrieben worden. Mit Hilfe bekannter Wärmeleitfähigkeitsdaten wurde die Übertemperatur des eingeschmolzenen Palladiumdrahtstückes bei 180° Ofentemperatur zu ungefähr 11° für 0'5 A bzw. 2° für 0'2 A Stromstärke im Pd-Draht berechnet (Wärmeleitung von Draht senkrecht zur Achse durch das Glas und von dort durch einen Luftspalt zum Ofenblock). Die Übertemperatur der freien Enden des Palladiumdrahtes innerhalb der Wasserstoffatmosphäre der Kapillarräume K, und K, (vgl. Abb. 1) ist höher (19° für 0'5 A bzw. 3° für 0'2 A), da hier die Wärmeableitung vom Draht durch Wasserstoffgas, anschließend durch Glas und durch einen Luftspalt zum Ofenblock in Rechnung zu stellen ist. Vorstehende Angaben zeigen, daß bei 02 A Stromstärke die noch vorhandene Übertemperatur nicht mehr wesentlich ins Gewicht fällt. Insbesondere kann der für die Auswertung in Abschnitt 4 benötigte Wasserstoffgehalt des Palladiumdrahtes praktisch als Gleichgewichtsgehalt bei der Temperatur des eingeschmolzenen Pd-Drahtes in Rechnung gesetzt werden.

Die Ergebnisse von zwei Versuchsreihen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Bei jeder Versuchsreihe wurde mehrmals umgepolt. Die angegebenen Fehlergrenzen sind Höchstwerte. Aus der mittleren

Tabelle 1. Elektrische Überführung von Wasserstoff in Palladium.

Ofentemperatur	180° C	237° C
Drahttemperatur	182° C	240° C
Stromstärke	. 0°2 Å	0.2 Å
Gesamte Versuchsdauer in Tagen	55	20
Mittlere Tropfenverschiebungs-		
geschwindigkeit in Millimeter		
pro Tag	$2.36 \pm 0.06$	$\textbf{3.56} \!\pm\! 0.15$
Überführungszahl $n_{H^+}$	$6.79 \cdot 10^{-6}$	1.19.10-6

K. E. Schwarz. Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen. Leipzig 1940. S. 16.

Tropfenverschiebungs-Geschwindigkeit von 2'36 mm/Tag für 182° (' und einem Querschnitt von 0'00723 cm² für die Kapillare  $K_3$  berechnet sich nach Abschnitt 2 die zugehörige Transportgeschwindigkeit zu 14'2·10 \* g-Atom H pro Tag 1'64·10 \* 1'2 g-Atom H pro Sekunde. Die Stromstärke von 0'2 A entspricht einem Durchsatz von 0'2/96500 2'07·10 \* Faraday pro Sekunde. Hieraus ergibt der Quotient von Wasserstofftransport und Faradaymenge Wasserstoffüberführungszahl zu  $\mathfrak{n}_{H^\pm}$  = 0'79·10 \* für 182° ('; entsprechend wurde der Wert von  $\mathfrak{n}_{H^\pm}$ =1'19·10 \* für 240° C berechnet.

#### 4. Auswertung der Versuchsergebnisse.

Die Protonenüberführungszahl  $\mathfrak{n}_{H^+}$  ist gleich dem Verhältnis von Protonenteilleitfähigkeit  $z_R$  zu Gesamtleitfähigkeit z. Die Protonenleitfähigkeit in Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> ist gegeben durch das Produkt von Wanderungsgeschwindigkeit × Ladungsmenge pro g-Ion (96500 Coulomb) × räumlicher Konzentration (g-Ion pro Kubikzentimeter). Auf Grund magnetischer Messungen<sup>1</sup>) ist der überwiegende Teil des Wasserstoffes in Form von Protonen vorhanden. Somit kann die Protonenkonzentration gleich der Wasserstoffkonzentration insgesamt gesetzt werden, also gleich  $x_H \cdot c_{Pd}$ , wenn  $x_H$  den Wasserstoffgehalt in g-Atom H auf 1 g-Atom Pd und  $c_{Pd}$  die räumliche Konzentration an Pd in g-Atom/cm<sup>3</sup> (\*\* Dichted  $p_H$ : Atomgewicht  $A_{Pd}$  = 12°0 : 106°7) bezeichnet. Somit gilt:

 $\mathfrak{n}_{H^{+}} = \frac{x_{H^{+}}}{x} = \frac{96500 \cdot u_{H^{+}} \cdot x_{H} \cdot d_{Pd}/A_{Pd}}{x} . \tag{1}$ 

Hieraus folgt für die Berechnung der Protonenwanderungsgeschwindigkeit aus elektrischen Messungen:

$$u_{H^{+}} = \frac{\mathfrak{n}_{H^{+} \times \mathbf{x}}}{96500 \cdot x_{H} \cdot d_{Pd}/A_{Pd}}.$$
 (2)

Bei Annahme einer wesentlich unabhängigen Bewegung von  $H^+$ -Ionen und Elektronen ist die Wanderungsgeschwindigkeit  $u_{H^+}$  der Wasserstoffionen mit dem Diffusionskoeffizienten D (cm²/see) für den Transport im Diffusionsgefälle ohne elektrisches Feld folgendermaßen verknüpft²):

 $u_{H^+} = \frac{z_{H^+} \cdot \varepsilon \cdot N}{300 \cdot RT} \cdot D. \tag{3}$ 

Ygl. u. a. H. F. Biggs, Philos. Mag. (6) 32 (1916) 131. A. E. Onley, Proc. Roy. Soc. London (A) 101 (1922) 264. J. Aharoni und F. Simon, Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 175. E. Vogt, Ann. Physik (5) 14 (1931) 1. B. Svensson, Ann. Physik (5) 18 (1933) 299. N. F. Mott und H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Oxford 1936. S. 200.
 Ygl. u. a. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 139; 15 (1932) 347; (A) 164 (1933) 231.

Hierin bedeutet  $z_{H^-}\!=\!1$  die Wertigkeit des Wasserstoffes,  $\varepsilon\!=\!4^{\circ}80\cdot10^{-10}$  die Elementarladung in absoluten elektrostatischen Einheiten,  $N\!=\!6^{\circ}02\cdot10^{23}$  die Loschmotsche Zahl,  $R=8.31\cdot10^{7}$  erg $\cdot$ grad $^{-1}$  die Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Die Belege für die Auswertung mit einer Gegenüberstellung der Wanderungsgeschwindigkeiten aus elektrischen Messungen nach Gleichung (2) und aus Diffusionsmessungen nach Gleichung (3) enthält Tabelle 2. Hierbei liegt die größte Unsicherheit in der Abhängigkeit

Tabelle 2. Auswertung der Überführungsversuche im System Pd H.

Drahttemperatur	182° C	240° C
Überführungszahl $\mathfrak{n}_{H^+}$ nach Tabelle 1	$0.79 \cdot 10^{-6}$	1.19.10-6
Wasserstoffgehalt $x_H$ (g-Atom $H$ auf 1 g-Atom $Pd$ ) für 1 Atm. Wasserstoffdruck nach A. Sieverts und		
$W. Danz^1) \dots \dots \dots$	0.028	0.020
Elektrische Leitfähigkeit des reinen Palladiums (Ohm ¬1·cm ¬1)²)	6.02.104	5·38·10 <sup>4</sup>
Leitfähigkeitsverhältnis von Palla- dium nach Beladung mit Wasser- stoff für 1 Atm. Druck gegenüber		
reinem Palladium <sup>3</sup> )	0.93	0.92
$\label{eq:protonenwanderungsgeschwindigkeit} v_{H^+}(\text{cm}^2/\text{seo}\cdot\text{Volt}) \text{ aus elektrischen} \\ \text{Messungen nach Gleichung (2)} \ .$	1.46.10-4	2*80·10-4
Diffusionskonstante D (cm <sup>2</sup> /sec) interpoliert aus Messungen von W. Jost		0.74 1: 9004 10 =
und A. Widmann (loc. cit.)	1.02 pis 1.48·10-2	2·16 bis 3·06·10 -3
Protonenwanderungsgeschwindigkeit $u_{H^+}$ (cm <sup>2</sup> /sec·Volt) aus Diffusions-		1.0 1. 0.0 10.
messungen nach Gleichung (3)	2.7 bis 3.8 ·10-4	4.9 bis 6.9 ·10 ·

A. SIEVERTS und W. DANZ, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 46. Für den vorliegenden Zweck bedürfen die Angaben an sich noch einer kleinen Korrektur. da der Palladiumdraht an der Einschmelzstelle infolge der Unterschiede der Temperaturausdehnungskoeffizienten von Palladium und Glas unter einer gewissen Zugspannung steht, die durch die Volumzunahme des Pd-Drahtes bei der Auflösung von Wasserstoff nur teilweise ausgeglichen wird. Diese Unsicherheit liegt durchaus in der Größenordnung der Fehler der übrigen Zahlenwerte. Es wurde berechnet, daß der Unterdruck maximal 1000 Atm. beträgt, was einer Steigerung der Löslichkeit von H in Pd um nur 4% entsprechen würde.
 W. Jäger und H. Diesselhorst, Wiss. Abh. PTR. 3 (1900) 269. L. Holborn, Ann. Physik (4) 59 (1919) 145.
 H. Brüning und A. Sieverts, Z. physik. Chem. (A) 163 (1933) 409.

der Protonenbeweglichkeit von dem speziellen Zustand des Metalls (z. B. hart oder weich geglüht). Bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten haben nämlich W. Jost und A. Widmann für verschiedene Probekörper erhebliche Unterschiede gefunden (vgl. Tabelle 2). Bei den Überführungsmessungen würde eine Abhängigkeit vom Metallzustand erst durch Untersuchungen an verschiedenen Versuchsdrähten erkennbar sein. Je nach der Wahl des speziellen Zahlenwertes für den Diffusionskoeffizienten ist die Wanderungsgeschwindigkeit aus Überführungsmessungen gleich dem 0°4- bis 0°55fachen Wert der Wanderungsgeschwindigkeit aus Diffusionsmessungen. Größenordnungsmäßig stimmen die Zahlenangaben jedoch überein, d. h. im wesentlichen ist eine unabhängige Bewegung von Protonen und Elektronen in Palladium vorhanden. Das Defizit des elektrischen Wertes gegenüber dem Diffusionswert ist durch folgende Abweichungen von den Voraussetzungen der Rechnung bedingt.

- 1. Nichtberücksichtigung der Elektronenatmosphäre in der Umgebung des einzelnen Protons nach Art der Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen in Elektrolytlösungen (vgl. Abschn. 1).
- 2. Nichtberücksichtigung der Mitführungskräfte (Elektrophorese) gemäß den Überlegungen von F. SKAUPY¹).

Eine genauere Aufteilung vorstehender Effekte erscheint zur Zeit nicht möglich.

Für die Untersuchung standen Mittel der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule Darmstadt zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

1) F. SKAUPY, Verh. dtsch. physik. Ges. 16 (1914) 156.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

# An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

> Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

# Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von Äthylenbromid und Äthylenchlorid.

Von

#### R. Linke.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 40.)

Es wird unter der Annahme eines temperaturabhängigen Gleichgewichtes zwischen einer eis- und trans-Form das Dipolmoment für die eis-Modifikation des Äthylenbromids und des Äthylenchlorids berechnet. Die Umwandlungswärmen werden mitgeteilt.

Die Äthylenhalogenide sind schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen, die ergaben, daß sie ein von der Temperatur abhängiges Dipolmoment besitzen 1). Wie die folgende Zusammenstellung von Mizushima, Morino und Hagasi 2) zeigt, übt das Lösungsmittel einen erheblichen Einfluß auf die Höhe des Momentes aus ( $\Delta T$  der Temperaturbereich der Messung).

Tabelle 1. Äthylenchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	ΔT	μ
Hexan	223 - 323	1·13-1·42 D
Heptan	223 - 323	1·16-1·42 D
Amylen	223 - 293	1.22 - 1.38 D
Äther	$213\!-\!293$	1·25-1·51 D

Bei der Verwendung von Benzol und Toluol als Lösungsmittel fanden sie dagegen ein konstantes Moment  $\mu=1.75$  bzw.  $\mu=1.70$  D.

Tabelle 2. Äthylenbromid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\Delta T$	$\frac{\mu}{0.79-0.92 D}$	
Hexan	273-352		
$CCl_{4}$	293	0.86 D	
$CS_2$	293	0.87 D	
Benzol	293 - 323	1·18-1·20 D	

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Wegen vollständiger Literaturangabe siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik 6, I. <sup>2)</sup> Mizushima, Morino und Hagasi, Physik Z. 35 (1934) 905.

Z. physikal. Chem. Abt. B. Bd. 46, Heft 5.

252 R. Linke

Das Moment in benzolischer Lösung ist als konstant anzusehen Eine Abhängigkeit des Momentes von der DK des Lösungsmittels wie sie nach den Arbeiten von H. Müller¹) zu erwarten ist, ist nicht vorhanden, so steigt z. B. das Dipolmoment des Äthylenchlorides von der Lösung in Hexan (DK=1'880) zu der Lösung in Benzo (DK=2'28) von 1'36 auf 1'75 D (bei 20° C), anstatt zu fallen. Beim Äthylenbromid besteht ein großer Unterschied zwischen den Messungen an  $CCl_4$ -Lösungen (DK=2'24) und benzolischen Lösungen (DK=2'28). Infolge des großen Einflusses des Lösungsmittels auf die Resultate werden für die folgenden Überlegungen nur die Messungen an Gasen herangezogen, da hier diese Schwierigkeiten fortfallen. Die Polarisation des Äthylenchlorids wurde von Zahn²), Greene und Williams³)

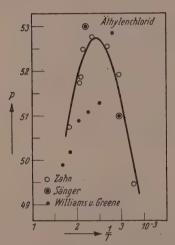


Abb. 1. Äthylenchlorid. Gesamt-polarisation gegen 1/T.

und Sänger, Steiger und Gächter<sup>4</sup>) im Gaszustande bestimmt. Wie aus der nebenstehenden Abb. 1 zu ersehen ist, weichen die Werte von Greene und Williams von den von Zahn und Sänger, Steiger und Gächter gemessenen erheblich ab. Der weiteren Diskussion werden die Werte von Zahn zugrunde gelegt.

Tabelle 3. Athylenchlorid nach ZAHN.

T	P
304.95	49.74
341.02	51.92
376.25	52.54
419.00	52.74
456.96	52.48
479.82	51.87
484.82	51.74
543.60	50.74

Die von Zahn<sup>5</sup>) und von Greene und Williams<sup>3</sup>) an Äthylenbromid gefundenen Werte unterscheiden sich, wie aus der Abb. 2 hervorgeht, so stark, daß die Substanz nochmals untersucht wurde.

H. MÜLLER, Physik. Z. 34 (1933) 689.
 C. T. Zahn, Physic. Rev. 38 (1931) 321.
 E. W. Greene und W. Williams, Physic. Rev. 42 (1932) 119.
 R. Sänger, O. Steiger und K. Gächter, Helv. phys. Acta 5 (1932) 200.
 C. T. Zahn, Physic. Rev. 40 (1932) 291.

Die Meßanordnung war im Prinzip die gleiche wie bei der Messung der Mercurihalogenide<sup>1</sup>). Das verwandte Äthylenbromid war die reinste Substanz von Kahlbaum und siedete bei 130° bis 131° C in Übereinstimmung mit der Literatur. In der folgenden Tabelle bedeuten n die Anzahl der Messungen, T die absolute Temperatur,  $(\varepsilon-1)$  die um eins verminderte DK und P die Polarisation.

Tabelle 4. Äthvlenbromid.

n	T	(e − 1) · 10 <sup>5</sup>	P		
6	357'4	578.1	43.21		
20	373.7	604.8	45.21		
7	384.7	607.1	45.36		
15	418.9	613.5	45.81		
14	457.8	606.5	45.29		
14	508.5	603.9	45.08		
5	531.1	604.2	45.13		

Wie man aus den Abbildungen ersieht, sind die Polarisationen der beiden Äthylenhalogenide linearen Funktionen der reziproken Temperatur, wie es die Debyesche Theorie fordert.

Durch die Arbeiten von Eucken und Mitarbeitern<sup>2</sup>) über den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des Äthans wurde gezeigt, daß bei tiefen Temperaturen die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung in eine Drillungsschwingung der CH3-Gruppen gegeneinander übergeht. Die stabilen Lagen sind die, in denen die H-Atome beiden  $CH_3$ -Gruppen gegenüberstehen. Im Falle der Di-

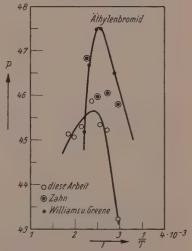


Abb. 2. Äthylenbromid. Gesamtpolarisation gegen 1/T.

halogenäthane würde man mit zwei derartig bevorzugten Lagen von verschiedenem Energieinhalt zu rechnen haben, die der cis- und trans-Form entsprechen. Da die trans-Form kein Moment besitzt,

<sup>1)</sup> H. Braune und R. Linke, Z. physik. Chem. (B) 31 (1935) 12.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. K. Schäfer, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 357.

müßte das gemessene Moment von den cis-Molekülen herrühren. Für das Auftreten von cis-Molekülen neben trans-Molekülen sind neben den Untersuchungen von Wierlim mittels Elektroneninterferenzen. denen die von Ehrhardt<sup>2</sup>) mit Röntgenstrahlen teilweise widersprechen, besonders die Ergebnisse der RAMAN- und der Ultrarotspektroskopie heranzuziehen: Bei vorgegebener Konstitution ist die Anzahl der Linien, die im RAMAN-Spektrum auftreten, bestimmt, ferner bestehen bestimmte Gesetze für das Auftreten von Normalschwingungen im RAMAN- oder Ultrarotspektrum. Infolge des komplizierten Aufbaues der Moleküle macht man folgende vereinfachende Annahme: Man denkt sich die beiden H-Atome mit den C-Atomen zu einer schwingenden Masse vereinigt und hat es dann mit einem Viermassenproblem zu tun, dessen Frequenzen, die sogenannten Kettenfrequenzen, wir diskutieren wollen. Die beiden Verbindungen haben ein RAMAN-Spektrum, in dem neun Kettenfrequenzen auftreten<sup>3</sup>). Dies ist mit einfachen Annahmen durch die Theorie nicht zu deuten, denn die durch die Versuche von Wierl und Ehrhardt und Mizushima sicher nachgewiesene trans-Modifikation hat bei ihrer Konfiguration  $C_{2h}$  nur drei Raman-aktive Kettenfrequenzen. Da die Substanzen aber auch noch ein Dipolmoment besitzen, so kann die Annahme, es sei nur die trans-Modifikation vorhanden, nicht der Wirklichkeit entsprechen. Der Verlauf der bei Auftragung der Polarisation gegen 1/T erhaltenen Kurve weist bei niedrigen Temperaturen ein starkes Ansteigen, bei mittleren ein Maximum und bei höheren einen Abfall auf, infolgedessen muß bei steigender Temperatur aus der bei niedriger Temperatur beständigen trans-Form, die kein Moment besitzt, eine polare Verbindung entstehen. Die Konzentration dieser Dipolsubstanz muß im Maximum schon so groß sein, daß eine weitere Temperatursteigerung nicht mehr ausreicht, um den von der Debyeschen Theorie geforderten Abfall der Polarisation mit der Temperatur durch Umwandlung von trans- in Dipolform zu kompensieren. Da die Ergebnisse von Wierl und Ehrhardt eine freie Drehbarkeit als unwahrscheinlich erscheinen lassen, wird im Anschluß an die Überlegungen von Kohlrausch angenommen, daß es sich um eine cis-trans-Isomerie handelt. Die cis-Form hat die Symmetrie  $C_{2V}$  und sechs Raman-aktive Kettenfrequenzen. Diese ergeben

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) R. Wierl, Ann. Physik **13** (1932) **453**. <sup>2</sup>) F. Ehrhardt, Physik **Z. 33** (1932) 605. <sup>3</sup>) K. W. F. Kohlrausch und Graf Ypsilanti, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 274.

mit den drei der im Gleichgewicht vorhandenen trans-Modifikation neun Raman-aktive Kettenfrequenzen in Übereinstimmung mit dem Experiment. Da sowohl bei der trans- wie bei der cis-Form ein Symmetrieelement vorhanden ist, sind ein Teil dieser Linien depolarisiert. Bei freier Drehbarkeit dürfte dieses nicht der Fall sein, da kein Symmetricelement vorhanden ist. Die Ultrarotabsorption der beiden Substanzen wurde im Gebiet der Kettenfrequenzen von Cheng und Lecomte<sup>1</sup>) gemessen, denen es gelang, die Frequenzen der cis- oder der trans-Form unter der Annahme zuzuordnen, daß eine der im Ultrarotspektrum verbotenen Raman-Frequenzen der trans-Form auch ultrarotaktiv ist. Dies scheint berechtigt zu sein, da die cis-Form eine Schwingung gleicher Frequenz und gleicher Symmetrieeigenschaften wie die betrachtete Schwingung der trans-Form besitzt und zugleich RAMAN- und ultrarotaktiv ist. Dann kann die sonst ultrarotaktive Schwingung der trans-Form durch wellenmechanische Resonanz auch ultrarotaktiv werden. Als weiteres Argument für die Richtigkeit der hier dargelegten Ansicht kann auch gelten, daß die Berechnung der Schwingungen der cis-Form mit den aus den Schwingungen der trans-Form nach dem Lechnerschen<sup>2</sup>) Modell gewonnenen Kraftkonstanten Frequenzen ergibt, die in der Nähe der beobachteten liegen<sup>3</sup>).

Wenn die Annahme einer cis-trans-Isomerie zu Recht besteht, so müssen die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Polarisation es erlauben, die Wärmetönung der Reaktion

$$cis \gtrsim trans + U$$

zu berechnen.

Da die trans-Verbindung kein Moment besitzt, muß der temperaturabhängige Anteil der Molekularpolarisation von der Menge der im Gleichgewichtsgemisch vorhandenen cis-Moleküle herrühren. Die Molekularpolarisation ist nach der Debyeschen Gleichung:

$$P = \frac{4\pi N}{3} \left( \gamma + \frac{\mu^2}{3 \, k \, T} \right).$$

Der temperaturabhängige Anteil ist also  $P_0 = 4 \pi \mu^2 N/9 kT$ , wobei in unserem Falle  $\mu$  das mittlere Moment des Gemisches bedeuten würde. Der Anteil der eis-Moleküle im Gemisch ist  $\alpha$ . Dieser ist aus

H. C. CHENG und J. LECOMTE, C. R. Acad. Sci. Paris 201 (1935) 30.
 F. LECHNER, Wien. Ber. 141 (1932) 633.
 Siehe Anm. 1, S. 255.

256 R. Linke

der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion cis  $\rightleftharpoons$  trans  $K = \alpha/1 - \alpha$  zu bestimmen. Setzt man  $K = B \cdot e^{-U/RT}$ ,

wobei U die Wärmetönung der Reaktion ist, so ist

$$\alpha = \frac{B \cdot e^{-U/RT}}{1 + B \cdot e^{-U/RT}}.$$

Bezeichnen wir mit  $\mu$  das Moment der cis-Verbindung, so ist die beobachtete Orientierungspolarisation:

$$\begin{split} P_{\rm o} &= \frac{\alpha \cdot 4 \, \pi \, \mu^2 \, N}{9 \, k \, T} = \frac{B \cdot e^{-\, U/R\, T}}{1 + B \cdot e^{-\, U/R\, T}} \cdot \frac{4 \, \pi \, \mu^2 \, N}{9 \, k \, T} \, , \\ \log P_{\rm o} &= -\frac{U}{4 \cdot 57 \, T} - \log \left( 1 + B \cdot e^{-\, U/R\, T} \right) - \log \, T + C \text{,} \end{split}$$

wobei  $C = \lg B + \lg \mu^2 + \lg 4\pi N/9k$  ist.

Diese Gleichung wurde in der Weise aufgelöst, daß für U nacheinander verschiedene Werte eingesetzt und die entsprechenden Bund C-Werte aus paarweise zusammengefaßten Punkten der beobachteten Kurve berechnet wurden. Die so für einen Wert von U ermittelten Konstanten wurden gemittelt und die entsprechende Kurve konstruiert. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt, bis die berechnete Kurve der beobachteten entsprach. Die Werte von  $P_0$ , die zur Berechnung dienten, wurden beim Äthylenbromid in der Weise gewonnen, daß durch die gefundenen Polarisationen eine möglichst ausgeglichene Kurve gelegt wurde, der die Werte für die Polarisationen entnommen wurden. Von diesen wurde die Elektronenpolarisation  $P_E$  subtrahiert. Diese wurde nach Zahn zu 370 cm³ angenommen. Die Atompolarisation ließ sich nicht exakt berücksichtigen, da keine Dispersionsformel vorliegt. Sie wurde zu 10 % von  $P_E = 2.7 \, \mathrm{cm}^3$  angenommen. Die beobachteten und berechneten Werte gibt Tabelle 5 wieder.

Tabelle 5. Äthylenbromid. U = 2900 cal. B = 69.55. C = 5.8382.  $\mu = 1.27$  D.

T	log Pobeob.	$\log P_{0\mathrm{ber.}}$
338	1.1199	/ 1.1477
350	1.1599	/ 1.1637
400	1.2014	1.1952
420	1.2076	1.2060
470	1.2014	1.2019
500	1.1911	1.1932
530	1.1810	1.1817

. Um eine Beurteilung des Einflusses zu gewinnen, den die Größe des ja nur abgeschätzten Ultrarotgliedes auf die Resultate ausübt,

wurde die Rechnung auch unter der Annahme  $P_A=0$  durchgeführt. Tabelle 6 zeigt die so gewonnenen Konstanten und die mit ihrer Hilfe berechneten Werte von  $\log P_0$ , die in Abb. 3 dargestellt sind.

Tabelle 6. Äthylenbromid. U=2000 cal. B=12.68. C=5.2675.  $\mu=1.52$  D.

T	$\log P_{0\mathrm{beob.}}$	$\log P_{0\mathrm{ber.}}$
338	1.2009	1.2208
<b>3</b> 50	1.2393	1.2342
400	1.2652	1.2692
420	1.2749	1.2697
470	1.2695	1.2676
500	1.2613	1.2632
530	1.2521	1.2517

Bei den bisher untersuchten organischen Molekülen hat sich die Voraussetzung von  $P_A = 10$ bis 15%  $P_E$  als zutreffend erwiesen; es wurde im vorliegenden Fall der niedrige Wert gewählt, weil das Brom eine sehr homöopolare Bindung mit dem. C-Atom eingeht und bei einer solchen die Atompolarisation klein ist, da die effektive Ladung, deren Quadrat im Zähler der Dispersionsformel steht, dann klein ist. Aus den C-Konstanten wurden die in den Tabellen angegebenen Werte von  $\mu$  berechnet.

Das Äthylenchlorid kann nach denselben Gesichtspunkten

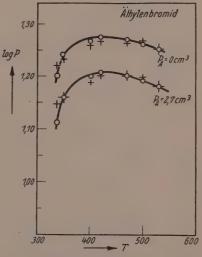


Abb. 3. Äthylenbromid.  $\log P_0$  gegen T.

diskutiert werden wie das Äthylenbromid. Das Dipolmoment der eis-Verbindung sollte beim Äthylenblorid größer sein als beim Äthylenbromid, obwohl die Momente der Monoverbindungen gleich sind  $\mu_{C_2H_5C_l}=2.03~D,~\mu_{C_2H_5B_r}=2.00~D).$  Die Polarisierbarkeit des Cl ist geinger als die des Br, infolgedessen sind die induzierten Gegenmomente beim Chlorid kleiner als beim Bromid. Die Rechnung wurde nach len obengenannten Ergebnissen von Zahn durchgeführt. Es wurde nfolge des wenig homöopolaren Charakters des Cl für das Ultratotglied 15% von  $P_E=3.03~{\rm cm}^3$  eingesetzt. Als  $P_E$  wurde nach den

im Landolt-Börnstein angegebenen Werten für den Brechnungsex ponenten 20°5 cm³ angenommen. Die beobachteten und berechneten Werte gibt Tabelle 7 wieder.

Tabelle 7. Äthylenchlorid.  $U = 1750 \text{ cal. } B = 10^{\circ}0.$   $C = 5^{\circ}4367.$   $\mu = 1^{\circ}90 D.$ 

T	log Pobeob.	$\log P_{0\mathrm{ber.}}$	
305	1.4145	1.4155	
341	1.4535	1.4480	
376.3	1.4630	1.4620	
419	1.4660	1.4654	
457	1.4621	1.4617	
480	1.4529	1.4536	
544	1.4352	1.4348	

Es wurde ebenfalls wie beim Äthylenbromid die Rechnung für den Fall  $P_A=0$  durchgeführt. Die Werte der Konstanten und die mit ihrer Hilfe berechneten  $\log P_0$  zeigt Tabelle 8 und Abb. 4.

Tabelle 8. Äthylenchlorid.  $U = 1100 \text{ cal. } B = 1.65. C = 4.8608. \mu = 2.67 D.$ 

T	$\log P_{0\mathrm{beob.}}$	$\log P_{0\mathrm{ber.}}$	
305	1.4620	1.4820	
341	1.4972	1.5037	
376	1.5056	1.5071	
419	1.2083	1.5078	
457	1.5049	1'5058	
480	1.4965	1.4963	
544	1.4806	1.4800	

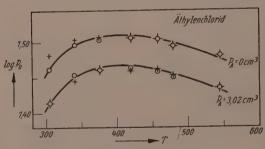


Fig. 4. Äthylenchlorid.  $\log P_0$  gegen T.

Beide für das Äthylenehlorid berechneten Werte sind größer als der berechnete Maximalwert für das Moment des Äthylenbromids.

Man kann annehmen, daß die Äthylenhalogenide in einer cisund trans-Modifikation vorliegen, deren Mischungsverhältnis tem-

peraturabhängig ist und deren Umwandlungsgeschwindigkeit so groß ist, daß es mit den üblichen Methoden nicht gelingt, die einzelnen Isomeren zu isolieren. Über die Höhe der Aktivierungswärme gestatten die Versuche keine Aussage. Die Ergebnisse an Lösungen sind in der Weise zu deuten, daß die Lage des Gleichgewichtes zwischen trans- und cis-Form durch die Art des Lösungsmittels beeinflußt wird. Es würde sich hiernach ergeben, daß in der Lösung in Benzol, in der keine Temperaturabhängigkeit des Momentes gefunden wurde, die überwiegende Anzahl der Moleküle in der cis-Form vorliegt, so daß praktisch nur das Moment dieser Modifikation gemessen wird. Wie ein Vergleich mit der Größe des Momentes, das aus den im Gaszustande gemessenen Polarisationen errechnet worden ist, zeigt, steht diese Annahme nicht im Widerspruch mit den Experimenten (z. B. für Äthylenchlorid  $\mu$  in Benzol = 1.75 D,  $\mu$  im Gaszustande = 1.90 D). Schon allein durch verschiedene Werte der Lösungswärme der cisund trans-Isomeren in den jeweiligen Lösungsmitteln sind verschiedene Gleichgewichtslagen möglich, die Unterschiede in den Momenten und ihrer Temperaturabhängigkeit ergeben. Die RAMAN-Spektren sind in der Weise zu deuten, daß die Frequenzen, deren Intensität für den festen Zustand Null werden, der cis-Form zugeschrieben werden müssen. Sie werden auch in der Einordnung von CHENG und LECOMTE als Frequenzen der cis-Form angegeben.

Der gegen die Annahme einer stabilen cis-Konfiguration angeführte Einwand, daß die beiden Cl-Atome, die in der cis-Stellung nur 2°9 Å voneinander entfernt sind, sich abstoßen würden, scheint nicht zu Recht zu bestehen. Die zu dieser Annahme führenden Berechnungen¹) sind nur unter Berücksichtigung der elektrostatischen Effekte gemacht worden. Hiermit folgt selbstverständlich kein Potentialminimum in der cis-Stellung. Berücksichtigt man jedoch den Londonschen Dispersionseffekt, so ist die Vermutung wohl berechtigt, daß sich die beiden Cl-Atome stark anziehen. Als weiteres Argument gegen die hier vertretene Ansicht könnte angeführt werden, daß der Unterschied zwischen den aus den Einzelmomenten berechneten und den mit der Annahme eines Gleichgewichtes berechneten Momenten groß ist. Als Einzelmomente werden die Momente der Methylverbindungen verwandt.  $\mu_{CH_3Cl}=1.86~D,~\mu_{CH_3Br}=1.79~D.$  Es wird als Winkel der Tetraederwinkel angenommen und von den Ein-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> C. P. Smyth, R. W. Dornte und E. B. Wilson, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 4242.

260 R. Linke, Temperaturabhängigkeit d. Dipolmomentes von Äthylenbromid usw.

flüssen der Induktion abgesehen. Es ergeben sich dann  $\mu_{C_2H_4C_1}=3^\circ 5$  D und  $\mu_{C_2H_4Br_2}=3^\circ 4$  D. Die folgende Tabelle zeigt eine Zusammenstellung der gemessenen Momente für die Mono- und Di-Halogenide der Äthanund Äthylenreihe.

Tabelle 9.

Äthylenchlorid	2.03
Äthylchlorid	2.67-1.90
Vinylehlorid	1.66
cis-Chloräthylen	1.80
Äthylbromid	2.00
Äthylenbromid	1.52-1.27
Vinylbromid	1.48
cis-Bromäthylen	1.35

Wie man sieht, ist bei allen Verbindungen der Übergang von der Mono- zu der Di-Halogenverbindung von keiner großen Änderung des Momentes begleitet. Auch dies scheint eine Bestätigung dafür zu sein, daß die Überlegungen der Wirklichkeit entsprechen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Braune, möchte ich auch an dieser Stelle herzlich für die Überlassung der Institutsmittel danken.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von o-Chlorphenol und die Dipolmomente von p-Chlorphenol, o-Anisidin und der Phenylendiamine.

Von

#### R. Linke.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 29, 5, 40.)

Die Messungen ergaben beim o-Chlorphenol ein temperaturabhängiges Dipolmoment. Dies wurde unter der Annahme einer eis-trans-Isomerie benutzt, um die Wärmetönung der Umwandlung zu berechnen. Die anderen untersuchten Stoffe haben ein temperaturunabhängiges Moment.

Mit der von H. Braune und R. Linke benutzten Apparatur<sup>1</sup>) wurden die DK von gasförmigem o-Chlorphenol, p-Chlorphenol, o-Anisidin und der Phenylendiamine in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Es wurden die reinsten Substanzen von Schering verwandt, deren Reinheit durch die Bestimmung des Siede-bzw. Schmelzpunktes kontrolliert wurde. Die folgenden Tabellen und Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Messungen. Es bedeutet n die Anzahl der Messungen, T die absolute Temperatur, ( $\varepsilon$  1) die um 1 verminderte DK, P die Polarisation.

o-Chlorphenol. Die Substanz hatte einen Siedepunkt von «175° C bei 753 mm.

Tabelle 1. o-Chlorphenol.

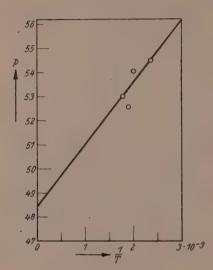
n	T	(ε — 1) · 10 <sup>3</sup>	P
8	420.5	7:35	54.9
5	420.2	7:32	54.6
9	491.8	7.16	53.2
6	493.7	7.29	54.4
4	531.3	7.07	52.6
7	561.2	7.11	53.0
8	. 563.2	7.10	52.9

 $p\operatorname{-Chlorphenol}.$  Die Substanz hatte einen Siedepunkt von  $15^\circ\operatorname{C}$  bei 745'8 mm.

<sup>1)</sup> H. Braune und R. Linke, Z. physik. Chem. (B) 31 (1935) 12.

Tabelle 2. p-Chlorphenol.

n	T	$(\varepsilon-1)\cdot 10^{s}$	$P_{ m gef.}$	$P_{ m ber.}$	4%
6	430.0	13.01	97.6	95.9	-1.74
6	470.3	1169	90.0	89*9	0
6	488.9	11.20	86.1	87.6	+1.74
4	549.7	11.13	83.4	81.0	-2.76



90 80 40 30 Abb. 2. p-Chlorphenol.

Abb. 1. o-Chlorphenol.

Die Werte für  $P_{\text{ber.}}$  sind aus den Konstanten der Debyeschen Geraden P = B/T + A, die wie auch in den folgenden Fällen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden, erhalten worden.

Die Konstanten sind  $A = 28^{\circ}1 \pm 5^{\circ}5$  cm<sup>3</sup>,  $B = (2^{\circ}904 \pm 0^{\circ}125) \cdot 10^{\circ}$ . Aus B resultiert  $\mu = 2.17 \pm 0.04 D$ .

o-Anisidin.  $C_6H_4(OCH_3)(NH_2)$ . Die Substanz siedete bei 217'4° C bei 763 mm.

Tabelle 3. o-Anisidin.

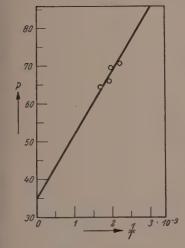
n	T	$(\varepsilon-1)\cdot 10^{3}$	$P_{ m gef.}$	$P_{ m ber.}$	1%
12	464.2	9.473	70.71	70.79	-0.1
4	498'7	9.292	69.38	68.3	+1.4
3	529.4	9.092	66.95	66.5	+0.3
6	530.6	8.772	65.5	66'4 '	-1.2
7	570.8	8.634	64.45	64.3	+0.4

Die aus den Meßergebnissen gewonnenen Konstanten sind  $A=35.7\pm1.25~{\rm cm^3},~B=(1.629\pm0.0634)\cdot10^2.$  Aus B resultiert  $\mu=1.62~D.$ 

o-Phenylendiamin. Die Substanz schmolz bei 99'8° C.

Tabelle 4. o-Phenylendiamin.

n	T	$(\varepsilon-1)\cdot 10^{2}$	$P_{ m gef.}$	Pber.	1%
6	505.7	8:306	62.20	62.27	-1.19
6	549.0	8:333	62.23	60.66	+2.6
13	595.6	7.827	58:39	58.76	-0.64



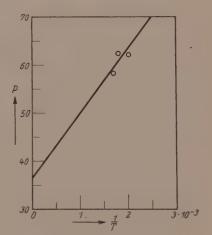


Abb. 3. o-Anisidin.

Abb. 4. o-Phenylendiamin.

Die Konstanten sind  $A=36^{\circ}25\pm2^{\circ}7$  cm³,  $B=(1^{\circ}431\pm0^{\circ}143)\cdot10^{4}$ . Aus B folgt  $\mu=1^{\circ}48\pm0^{\circ}08$  D. Oberhalb von  $595^{\circ}$  begann die Substanz sich zu zersetzen.

m-Phenylendiamin. Die Substanz schmolz bei 63°2° C.

Tabelle 5. m-Phenylendiamin.

n	T	$(\varepsilon-1)\cdot 10^{\mathrm{s}}$	$P_{ m gef.}$	. Pher. Tignnik
6	504·2	9·955	74·25	75·01
	556·1	9·502	70·95	75·56

Das Temperaturintervall konnte nicht größer gewählt werden, da bei niedriger Temperatur Kondensation und bei höherer Zersetzung 264 R. Linke

eintrat. Die Konstanten sind  $A=38.9,\ B=1.784\cdot 10^4,\ \mu=1.70\ D.$  Die Polarisationen  $P_{\rm ber._{Tiganiik}}$  sind unter Zugrundelegung der in Lösung von Tiganik 1) erhaltenen Resultate berechnet worden.

p-Phenylendiamin. Die Substanz schmolz bei 139° C. Die Werte enthält Tabelle 6. Das Temperaturintervall ist aus den gleichen Gründen nicht größer als beim m-Phenylendiamin. Die mit  $P_{\rm ber, Tiganik}$  bezeichneten Werte sind in der gleichen Art wie beim m-Phenylendiamin gewonnen.

Tabelle 6. p-Phenylendiamin.

n	T	(ε — 1) · 10³	$P_{ m gef.}$	$P_{ m ber. Tiganik}$
6 7	504·9	8·436	62·99	64°7
	563·5	8·074	60·29	61°6

Die Konstanten sind  $A = 37^{\circ}0$ ,  $B = 1^{\circ}31 \cdot 10^{4}$ ,  $\mu = 1^{\circ}46 D$ .

In der folgenden Tabelle sind die aus den Neigungen der Debyeschen Geraden gewonnenen Werte für die Dipolmomente nochmals zusammengestellt und mit denen, die in Lösung beobachtet wurden, verglichen. In der letzten Spalte stehen die Werte, die sich ergeben würden, wenn die Substituenten frei drehbar wären.

Tabelle 7.

	$\mu_{ m Gas}$	$\mu_{ t L\"{ ilde{o}} t sung}$	$\mu_{ ext{fr.}}$ Drehbarkei
o-Chlorphenol	0.54	1.31	2.18
p-Chlorphenol	2.17	2.22	2.24
o-Anisidin	1.62	1.48	2.06
o-Phenylendiamin	1.48	1.44	2.46
m-Phenylendiamin	1.70	1.79	1.82
p-Phenylendiamin	1.38	1.55	1.46

Als Werte der Einzelmomente und ihrer Winkel gegen den Kern wurden die in der folgenden Tabelle angeführten verwandt<sup>2</sup>).

Wie man aus der Tabelle 7 ersieht, ist die Differenz zwischen dem unter der Annahme freier Drehbarkeit berechneten und dem gefundenen Wert bei o-Chlorphenol am größten. Sie beträgt etwa eine Zehnerpotenz. Das p-Chlorphenol zeigt dagegen eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Dies Verhalten ist zu erwarten, da, wie leicht

TIGANIK, Z. physik. Chem. (B) 14 (1931) 135.
 O. Fuchs und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chem. Phys. 6, I, 365.

Tabelle 8.

Substituent	μ	Winkel in Grad
Cl	1.22	. 0
OH	1.56	88
$OCH_3$	1.23	. 75
$NH_2$	1.23	40

ersichtlich, in diesem Falle das resultierende Moment nur von dem Winkel der OH-Gruppe gegen den Kern, aber nicht von der relativen Stellung der Substituenten gegeneinander abhängt. Der Ordinatenabschnitt  $A = P_E + P_A$  ist beim o-Chlorphenol etwa 48 cm<sup>3</sup>, beim p-Chlorphenol 28+5.5 cm<sup>3</sup>. Man sollte aber praktisch identische Werte erwarten, denn die Elektronenpolarisation ist für beide Substanzen sicher fast gleich und die Atompolarisation beträgt nur wenige cm<sup>3</sup>, so daß selbst prozentisch große Unterschiede in  $P_A$ , die sehr unwahrscheinlich sind, nur einen geringen Einfluß auf die Summe  $P_E + P_A$  haben können. Donle und Gehrckens<sup>1</sup>) geben für die Summe  $P_E + P_A$  36'4 cm³ an. Da der aus den Atomrefraktionen für P<sub>E</sub> folgende Wert 32.4 cm³ beträgt, wird wegen der Unsicherheit der großen Extrapolation nach der Debyeschen Gleichung im folgenden der von Donle und Gehrckens angegebene Wert für  $P_E + P_A$  benutzt. Bei der Berücksichtigung der großen Extrapolation kann man beim p-Chlorphenol von einer Übereinstimmung der Werte sprechen. Berechnet man nun mit dieser Summe für  $P_E + P_A$  die Momente für das o-Chlorphenol aus den Werten der jeweiligen Meßtemperatur, so erhält man die Werte der Tabelle 9.

Tabelle 9.						
<i>T</i>	μ					
420·4 492·7 531·3 562·2	$1.12$ $1.19$ $1.18_{6}$ $1.23_{4}$					

Aus der Tabelle folgt, daß das aus der Debyeschen Geraden folgende Dipolmoment  $\mu=0.24~D$  nicht reell sein kann, wie auch aus dem unmöglich hohen Werte von  $P_E+P_A$ , der für  $P_A$  etwa 17 cm³ gleich etwa 50 ° von  $P_E$  ergeben würde, hervorgeht. Beim o-Chlor-

<sup>1)</sup> H. L. Donle und K. A. Gehrckens, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 316.

R. Linke

phenol wird sicher die cis-Stellung infolge der elektrischen Beeinflussung der beiden Substituenten und der innermolekularen Wasserstoffbindung zwischen der OH-Gruppe und dem Cl bevorzugt sein. Modellmäßig hat dann das Moment unter Vernachlässigung von Induktion und Winkeländerung den Wert 0.53 D. Man könnte den Unterschied zwischen diesem und den beobachteten temperaturabhängigen Momenten durch das Vorhandensein einer behinderten freien Drehbarkeit bei Bevorzugung der cis-Lage oder durch das einer cis-trans-Isomerie erklären.

Aus den Ergebnissen der Ultrarotspektroskopie folgt, daß die letztere Deutung die wahrscheinlichere ist. Wulf und Liddel1) fanden im Absorptionsspektrum des o-Chlorphenols in einer CCl4-Lösung zwei Absorptionsmaxima, die bei 7050 und 6910 cm<sup>-1</sup> liegen. Diese entsprechen, wie aus dem Absorptionsspektrum des Phenols hervorgeht, der OH-Schwingung. Beim Phenol sind entgegen der Erwartung ebenfalls zwei Absorptionsmaxima gefunden worden<sup>2</sup>). Dieses Resultat wird von Pauling<sup>2</sup>) in folgender Weise gedeutet. Die OH-Gruppe des Phenols besitzt keine freie Drehbarkeit, da die CO-Bindung den Charakter einer Doppelbindung trägt, deren Einfluß das Wasserstoffatom der OH-Gruppe dazu zwingt, in der Ebene des Molekülrestes zu liegen. Dadurch sind zwei Formen des Phenols möglich, die sich weder in ihrer Energie noch in anderen Eigenschaften unterscheiden. Infolge der wellenmechanischen Resonanz zwischen den beiden Formen wird die ursprünglich einfache OH-Frequenz in zwei Komponenten aufgespalten, deren Intensitäten, in Übereinstimmung mit dem Experiment, gleich sein müssen. Bestehen dagegen Energieunterschiede zwischen den einzelnen Konfigurationen, wie es beim cis- und trans-o-Chlorphenol der Fall sein muß, dann ist auch die Intensität der beiden Absorptionsmaxima nicht mehr gleich und da zwischen den beiden Isomeren ein temperaturabhängiges Gleichgewicht besteht, muß das Intensitätsverhältnis temperaturabhängig sein. Diese Voraussage ist von Davies geprüft<sup>3</sup>). Er findet, daß bei Temperatursteigerung die schwache Bande auf Kosten der starken an Intensität zunimmt. Machen wir die Annahme, daß beim o-Chlorphenol eine cis-trans-Isomerie vorliegt, so muß sich die Orientierungs-

O. R. Wulf und U. Liddel, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1464.
 L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 94.
 M. M. Davies, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 1427.

polarisation als Summe der von jeder Modifikation gelieferten Orientierungspolarisation darstellen lassen.

Für die Bestimmung der Orientierungspolarisation wurde die Differenz zwischen der beobachteten Gesamtpolarisation und der zu 36.3 cm<sup>3</sup> angenommenen Summe  $P_E + P_A$  gebildet. Dies setzt voraus, daß die Werte für  $P_4$  und  $P_E$  für die beiden Modifikationen dieselben sind. Die Momente der beiden Isomeren kann man unter folgenden Voraussetzungen berechnen. Die durch die entgegengesetzten Momente im Benzolkern und gegenseitig induzierten Momente werden vernachlässigt. Es ergibt sich dann, wenn auch eine mögliche Veränderung der Winkel nicht berücksichtigt wird, unter Verwendung der oben angegebenen Werte  $\mu_{\text{cis}} = 0.53$  und  $\mu_{\text{trans}} = 2.75 D$ . Bezeichnet man mit α den Anteil der trans-Moleküle im Gleichgewicht, so erhält man für die Orientierungspolarisation

$$P_{\rm o} = \frac{4\,\pi\,N}{9\,k\,T} \left(\alpha\,\mu_{\rm trans}^2 + (1-\alpha)\,\mu_{\rm cis}^2\right). \label{eq:power_power}$$

Die folgende Tabelle enthält die zur Berechnung von  $\alpha$  benutzten Orientierungspolarisationen und die aus ihnen berechneten  $\alpha$  und Kder Reaktion trans  $\rightleftharpoons$  cis + U, wobei mit U die Wärmetönung der Reaktion bezeichnet ist.

Tabelle 10.

T .	P	æ	K
420.3	18.4	0.1884	0.5351
492.8	17.6	0.2077	0.2622
531.3	16.3	0.2077	0.2620
562.2	16.7	0.2225	0.2862

Trägt man  $\log K$  gegen 1/T auf, so erhält man für U aus der Neigung der Geraden U = 750 cal. Dieses Ergebnis ist ohne Berücksichtigung des ortho-Effektes gewonnen, da letzterer schwer abzuschätzen ist. Seine Berücksichtigung kann in folgender Weise geschehen. Die gegenseitige Induktion der Cl-Atome im o-Dichlorbenzol bewirkt eine Verringerung des resultierenden Momentes um 0'4 D  $\mu_{\text{nem}} = 2.27 D$ ,  $\mu_{\text{her}} = 2.67 D$ . Da die Polarisierbarkeit der OH-Gruppe gegenüber der des Cl gering ist, wird im Falle des o-Chlorphenols angenommen, daß die Hälfte der beim o-Dichlorbenzol beobachteten Differenz von 0'4 D als durch Induktion hervorgerufene Änderung des Wertes bei dem Moment der cis-Verbindung in Rechnung zu setzen ist. Die Momente der beiden Gruppen sind entgegengesetzt, so daß sie sich durch Induktion verstärken; infolgedessen ergibt sich 268 R. Linke

das Moment zu  $\mu_{\rm cis} = 0.53 \pm 0.2 = 0.73~D.$  Das Moment der trans-Verbindung wird infolge der größeren Entfernung durch die Induktion nicht wesentlich beeinflußt und daher wieder zu 275 D angenommen. Unter diesen Voraussetzungen ergibt sich in der gleichen Weise  $U=1200~{
m cal}.$  Die sehr extreme Annahme, daß das Moment beim o-Chlorphenol in der gleichen Weise beeinflußt wird wie beim o-Dichlorbenzol, führt zu dem Wert für  $U=1800\,\mathrm{cal},$  so daß als wahrscheinlicher Wert für die Reaktion  $U=1200\pm 500\,\mathrm{cal}$  resultiert. Eine Messung der Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse der Absorptionsmaxima der OH-Schwingungen ist bisher nur in CCl<sub>4</sub>-Lösung vorgenommen worden. Davies¹) erhält aus seinen Versuchen für die Lösung U=1420 cal. Die zahlenmäßige Übereinstimmung ist sehr befriedigend, wenn allerdings auch berücksichtigt werden muß, daß der eine Wert für die Lösung und der andere für den Gaszustand gilt. An der verdünnten Lösung des o-Chlorphenols in CCl<sub>4</sub>, Hexan und Heptan bestimmten Mizushima und Kozima<sup>2</sup>) zwischen  $-30^{\circ}$  und  $+70^{\circ}$  C das Moment zu 1 15, 1 12 und 1 10 D, ohne eine Temperaturabhängigkeit zu finden. Sie schließen auf eine Bevorzugung der cis-Lage gegenüber der trans-Lage bei diesen Temperaturen und nehmen eine Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung zwischen eis und trans an.

Wenn die oben dargelegte Anschauung, die eine besonders große Beeinflussung der Substituenten des o-Chlorphenols durch das Auftreten einer Wasserstoffbindung und die Einwirkung der CO-Bindung auf die Lage des Wasserstoffatoms zu erklären suchte, der Wirklichkeit entspricht, so müssen bei Ersatz der OH-Gruppe durch einen anderen Substituenten sich die Verhältnisse in der Richtung ändern, daß sich die Momente den Werten, die bei Annahme freier Drehbarkeit resultieren, nähern. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt z.B. das o-Chloranilin, für das das gemessenen Dipol<br/>moment  $\mu = 1.79\,D$ praktisch gleich dem berechneten ist  $\mu = 1.71 D$ . Selbst wenn man, wie im Falle des o-Anisidins, die OH-Gruppe methyliert und das Cldurch  $NH_2$  ersetzt, so tritt trotz der größeren räumlichen Ausdehnung der Substituenten gegenüber denen des o-Chlorphenols keine größere Beeinflussung ein, als sie nach den bisherigen Erfahrungen infolge Induktion und Winkeländerung zu erwarten ist  $(u_{\text{Gas}} = 1 \text{ } 62 D,$  $\mu_{\rm ber.} = 2.06 D$ ).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) DAVIES, a. a. O. <sup>2</sup>) MIZUSHIMA und KOZIMA, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokio 31 (1937) 196.

Die andere große Abweichung zwischen beobachtetem und unter der Annahme freier Drehbarkeit berechnetem Moment, die außerhalb der durch den ortho-Effekt zu erwartenden Größe liegt, tritt beim o-Phenylendiamin auf ( $\mu_{\rm her.} = 2^{\circ}46~D,~\mu_{\rm Gas} = 1^{\circ}48~D$ ). Bei dieser Substanz ist auffällig, daß trotz der großen Differenz zwischen dem beobachteten und berechneten Moment der aus den Ordinatenabschnitt resultierende Betrag für  $P_F + P_A$  gleich dem für die beiden anderen Phenylendiamine ist (o-Phenylendiamin 36.25 cm<sup>3</sup>, m-Phenylendiamin 38'9 cm³, p-Phenylendiamin 37'0 cm³). Die geringen Unterschiede sind sicher auf Meßfehler zurückzuführen. Das bedeutet aber, daß beim o-Phenylendiamin andere Verhältnisse vorliegen als beim o-Chlorphenol, da bei der Berechnung des Momentes aus der Messung der Polarisation bei einer Temperatur wie auch aus der Neigung der Geraden identische Werte resultieren. Es darf hier also kein Gleichgewichtsgemisch vorliegen oder behinderte freie Drehbarkeit, sondern entweder freie Drehbarkeit oder eine bestimmte Modifikation der Substanz. Jedenfalls sind die Einflüsse der Induktion und einer eventuellen Winkeländerung hier in beiden Fällen groß. Zwischen den beiden Annahmen kann auf Grund der DK-Messungen nicht entschieden werden. Infolge der Übereinstimmung der Momente, die unter der Annahme freier Drehbarkeit berechnet wurden, mit den im Gaszustande gemessenen muß man beim m- und p-Phenylendiamin freie Drehbarkeit annehmen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Braune, möchte ich auch an dieser Stelle herzlich für die Überlassung der Institutsmittel danken. Über die einfachsten kristallin flüssigen Substanzen. Ein Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten.

Von

Conrad Weygand und Rudolf Gabler.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 40.)

Der einfachste kristallin flüssige Substanztypus wird in den p-n-Alkylbenzoesäuren aufgefunden. Der vermutliche Bau ihrer Doppelmoleküle wird diskutiert. Die kristallin festen und kristallin flüssigen Fixpunkte der p-n-Alkoxybenzoesäuren werden richtiggestellt.

Da noch immer die meisten kristallin flüssig (kr. fl.) auftretenden Substanzen einen recht verwickelten Bau besitzen, überblickt man nur unvollkommen die inneren Zusammenhänge zwischen molekularer Gestalt und thermischer Persistenz der kr. fl. Natur. Man kennt außer dem unerläßlichen Erfordernis der vorzugsweise linearen Bauweise nur mehr oder weniger beschränkt gültige und sehr empirische Regeln. Es ist daher erwünscht, zu einfacheren Bautypen vorzudringen, um die Zahl der Bauelemente, aus denen die kr. fl. Natur entspringt, tunlichst einzuschränken.

Die einfachste kr. fl. vorkommende Substanz war lange Zeit die p-Methoxy-trans-zimtsäure<sup>1</sup>). In neuerer Zeit hatte B. Jones<sup>2</sup>) gefunden, daß auch die p-n-Alkoxybenzoesäuren kr. fl. auftreten; von der p-n-Propoxybenzoesäure aufwärts zeigen alle Glieder dieser homologen Reihe die leicht flüssigen, schlierigen Pl-Formen (nematisch), von der n-Heptoxybenzoesäure an treten die zähflüssigen Bz-Formen (smektisch) hinzu.

Nach einer verbreiteten Auffassung begünstigt das auch in diesen Substanzen vorkommende Phenoläther-Sauerstoffatom die kr. fl. Eigenschaften, ohne daß man dafür einen inneren Grund anzugeben wußte. In den meisten Fällen verschwindet die kr. fl. Natur, wenn

R. STOERMER, Ber. dtsch. chem. Ges. 44 (1911) 639.
 D. JONES, J. chem. Soc. London 1929, 2660; 1935, 1874.

man ein solches Sauerstoffatom durch eine Methylengruppe ersetzt, also beim Übergang zu reinen Paraffinketten, indem offenbar dadurch die Klärpunktstemperaturen so stark gesenkt werden, daß die kr. fl. Formen ins bezüglich der kr. festen Modifikationen unterkühlte Gebiet gedrängt werden und dort aus mehrfach diskutierten Gründen nicht realisiert werden können. Über das Ausmaß solcher Klärpunktssenkungen ließen sich, da kein unmittelbarer Vergleich möglich war, nur Vermutungen anstellen.

Wir fanden nun, daß auch die p-n-Alkylbenzoesäuren kr. fl. auftreten. Von der eigentümlicherweise ebenso wie die höheren Glieder der Reihe bisher noch unbekannten p-n-Butylbenzoesäure aufwärts bilden sie sämtlich typische Pl-Formen aus, deren Existenzbereich zum Teil erheblich über die Schmelztemperaturen hinausreicht.

Hiermit ist zum erstenmal Gelegenheit gegeben, die der fraglichen Molekülvariation entsprechende Klärpunktssenkung zahlenmäßig zu verfolgen; sie ist am größten bei den Anfangsgliedern und nimmt mit wachsender Kettenlänge nur wenig ab. Das Phenoläther-Sauerstoffatom ist also in der Tat ein die kr. fl. Natur begünstigendes, aber keineswegs ein unerläßliches Bauelement, was wir für Bz-Formen 1) bereits nachgewiesen hatten, was nun aber auch für Pl-Formen außer Zweifel steht. Die p-n-Butylbenzoesäure ist zur Zeit die einfachste kr. fl. auftretende Substanz.

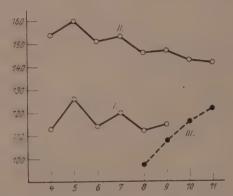
Den Grund für die Klärpunktssenkung, für den Rückgang in der thermischen Persistenz der kr. fl. Formen, kann man kaum in etwas anderem, als in den verschiedenen Valenzwinkeln von Sauerstoff und Kohlenstoff erblicken. Am Molekülmodell sieht man, daß eine reine Paraffinkette stärker zur p-Achse des Benzolkernes geneigt sein muß als eine Alkoxykette. In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit des einen von uns (Weygand) mit N. Bircan²) wird gezeigt, daß eine Unterbrechung der Alkoxykette durch weitere Sauerstoffatome, womit eine Knickung dieser Bauelemente verbunden ist, die thermische Persistenz entsprechend herabsetzt.

Im einzelnen zeigt der Gang der Klärpunkte (Klpt.) über die homologe Reihe den von uns als Norm erkannten Verlauf: gedämpfte Alternation der Klpte. mit absinkender Tendenz und mit den Spitzen bei ungerader Zahl der Kettenglieder. Man vergleiche dazu das Diagramm 1.

<sup>1)</sup> Naturwiss. 27 (1939) 28. 2) N. Bircan, Leipziger Diss. 1940.

Die kürzlich von M. G. Bennett und B. Jones¹) angegebenen kr. fl. Fixpunkte der Alkoxysäuren — wir schlagen zur Vereinfachung der Nomenklatur vor. künftig einen Pl-Klärpunkt als Pl-Punkt. einen Bz-Klär- oder Umwandlungspunkt als Bz-Punkt zu bezeichnen — schienen sich dem von uns behaupteten Regelverlauf: Alternation im gekennzeichneten Sinne bei Pl-Punkten. monotoner. gedämpfter Anstieg oder — seltener — Abstieg bei Bz-Punkten, nicht zu fügen. Der in der zitierten Arbeit angegebene Pl-Punkt von 149° für die n-Decoxybenzoesäure ist unwahrscheinlich hoch, falls der Pl-Punkt von 141° für das vorangehende Glied richtig wäre. Der Bz-Punkt von 99° für die Nonoxybenzoesäure fällt in unmöglicher Weise heraus.

Tabelle 1. Diagramm der Pl- und Bz-Punkte der Alkyl- und Alkoxybenzoesäuren.



4, 5, 6 usw.: Gliederzahl der Seitenketten propoxy- = butyl-.

I: p-n-Alkylbenzoesäuren, Pl-Punkte.

II: p-n-Alkoxybenzoesäuren, Bz-Punkte.

III: p-n-Alkoxybenzoesäuren, Bz-Punkte.

	4	5	6	7	8	ģ	10	11
Alkyl-Schmelz- punkt Pl-Punkt	99°5°	88° 126.5°			99.5°		94.5°	
Alkoxy-Schmelz- punkt Pl-Punkt Bz-Punkt	145° 154°	147° 160°	124° 151°	105° 153°	92° 146° 98°	101° 147° 108°	94° 143° 117°	97° 142° 122°

<sup>1)</sup> M. G. Bennett und B. Jones, J. chem. Soc. London 1939, 420.

Wir stellten daher auch die höheren Alkoxybenzoesäuren aus den von uns 1) beschriebenen Alkoxybenzaldehyden in bekannter Weise durch Oxydation mit Salpetersäure her, kristallisierten aus Benzol bis zur Fixpunktskonstanz um und fanden, daß die von den englischen Autoren gegebenen Fixpunkte fast ausnahmslos, zum Teil in unbegreiflichem Ausmaß zu hoch oder zu tief liegen. Das Diagramm 1 zeigt, daß der von uns erkannte Normalverlauf auch in dieser wichtigen Reihe durchaus gewahrt ist.

Neben dem "Baugesetz" der kr. fl. Substanzen von D. Vor-LÄNDER bildet dieses durchgängige Fixpunktsverhalten gegenwärtig eines der sichersten Fundamente der kr. fl. Morphologie.

Bemerkenswert ist aber die Tatsache, daß bei den Alkylbenzoesäuren, im Gegensatz zu den Alkoxysäuren keine Bz-Formen zu finden sind. Wir hatten vor einiger Zeit²) an gewissen Alkoxybenzalphenetidinen festgestellt, daß die hier diskutierte Molekülvariation Alkoxy > Alkyl zwar die Pl-Formen zum Verschwinden bringt bzw. deren thermische Persistenz schwächt, die Bz-Formen aber unberührt läßt. Gälte das gleiche für die Alkylbenzoesäuren, so müßte z. B. die p-n-Nonylbenzoesäure bei 108°, also 9° über ihrem Schmelzpunkt, einen Bz-Punkt zeigen, was nicht der Fall ist. Es bleibt also wieder nur übrig, auch hier einen persistenzschädigenden Einfluß der fraglichen Molekülvariation anzunehmen, was sich wegen mangelnder Unterkühlbarkeit der Alkylbenzoesäuren-Schmelzen bezüglich der kr.-festen Formen vorläufig nicht verifizieren ließ.

Da man es, was sehon Bennett und Jones, loc, cit., hervorheben, bei den kr. fl. Carbonsäuren mit Doppelmolekülen zu tun hat, konnte vermutet werden, der Grund dafür läge darin, daß unsere Molekülvariation beim Übergang vom Alkoxybenzal-phenetidin zum Alkoxybenzal-p-äthylanilin nur einmal, bei den Doppelmolekülen der Alkylbenzoesäuren aber zweimal eintritt. Es muß aber betont werden, daß die Bz-Formen der Alkoxybenzal-alkoxyaniline ebenso wie die der Alkoxybenzal-alkylaniline morphologisch von denen der Alkoxyund Alkylbenzoesäuren deutlichst unterschieden sind. Die ersteren zeigen in ausgeprägter Weise die typische Mosaikstruktur, die letzteren dagegen sind praktisch strukturlos und ähneln, bis auf ihre bedeutende Zähigkeit in auffallender Weise den Pl-Formen, aus denen sie temperaturabwärts hervorgehen.

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. 155 (1940) 338. 2) Naturw. 27 (1939) 28.

Wir hatten vermutet, daß für das Zustandekommen der Bz-Formationen wesentlich nur die Molekülmitte, nicht oder nur unwesentlich die Molekülflügel verantwortlich seien; die Molekülmitte wird aber bei den Alkoxybenzalphenetidinen durch die Azomethingruppe -CH=N-, bei den Carbonsäuren durch ein assoziatives, quasi-aromatisches Ringsystem gebildet. Nachdem einmal der Dimorphismus der Bz-Formen endgültig feststeht, bestehen keine Bedenken, darüber hinaus noch weitere Bz-Modifikationen anzunehmen, von denen die einen, also die mosaikartigen, unserer Molekülvariation gegenüber unempfindlich, die anderen aber empfindlich sein könnten, je nachdem, von welchem Typus der Molekülmitte sie bewirkt werden.

Bennett und Jones schreiben die Doppelmoleküle der Alkoxybenzoesäuren mit der sogenannten Wasserstoffbindung und kommen so zu einem Formelbild, in dem ein Achtring mit Wasserstoff als Ringglied auftritt. Das ist sicher nicht zutreffend. Man kann die Doppelmoleküle der p-substituierten Benzoesäuren viel eher zu den von C. Weygand und W. Lanzendorf) entdeckten homologen Diphenylpyridazinen in Parallele stellen, als zu den Azoxy-, Azoder Azomethin-phenoläthern, was die englischen Autoren wollen. Zudem bilden die Diphenylpyridazine einen Typus, bei dem ebenfalls Pl-Formen an Molekülen mit reinen Paraffin-Seitenketten auftreten.

Die Doppelmoleküle der Carbonsäuren enthalten morphologisch nicht einen Acht-, sondern einen Sechs-Ring, an dem der Wasserstoff die Rolle eines nebensächlichen Substituenten spielt. Hiermit in vollkommender Übereinstimmung befindet sich eine von C. Weygand's schon vor längerer Zeit entdeckte, eigentümliche morphologische Korrespondenzbeziehung, nämlich die zwischen Ketoenolen vom Dibenzoyl-methan-enol-Typus und Diphenylpyrazolen, die beide morphologisch den Fünf-Ring enthalten, der auch hier in einem Falle durch (innere) Assoziation, im anderen durch Hauptvalenzbindung zustande kommt, was eben morphologisch weniger wichtig ist, als strukturchemisch. Die folgenden Paare von Formelbildern, in denen dem Wasserstoffatom keine bestimmte Lage zugeschrieben werden soll. bringen dies zum Ausdruck. Man vergleiche dazu die in diesem Heft (S. 296) befindliche Arbeit von K. L. Wolf, H. Dunken und

<sup>1)</sup> C. WEYGAND und W. LANZENDORF, J. prakt. Chem. 151 (1938) 221.

<sup>2)</sup> C. WEYGAND, Liebigs Ann. Chem. 472 (1929) 146.

R. Merkel, wo für die Doppelcarboxylgruppe ein mit unserer Auffassung übereinstimmendes, detailliertes Formelbild begründet wird.

$$R = \left\langle \begin{array}{ccc} N & N \\ CH = CH \\ \end{array} \right\rangle - R$$

Diphenylpyridazine.

$$R = \langle \begin{array}{c} & H \\ O & O \\ O & O \\ \end{array} \rangle C = \langle \begin{array}{c} - \\ - \\ - \\ - \\ R \\ \end{array} \rangle$$

Alkylbenzoesäuren.

3, 5-Diphenylpyrazole.

Dibenzoylmethanenole.

Die noch unbekannten p-n-Alkylbenzoesäuren wurden nach bekannten Methoden entweder aus den p-Alkylacetophenonen durch Oxydation mit alkalischer Hypobromitlösung oder aus den Alkylbenzolen durch Kondensation mit Harnstoffchlorid und Aluminium-chlorid über ihre Amide gewonnen. Die experimentellen Einzelheiten werden demnächst an anderer Stelle beschrieben.

## Über den Stefanschen Satz.

## Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten.

Von

## K. L. Wolf und K. Klapproth.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg.)

(Eingegangen am 8. 6. 40.)

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

Es wird gezeigt, daß das von der Art der Packung der Moleküle in Flüssigkeiten (Koordinationszahl) abhängige Verhältnis der Verdampfungswärme zur gesamten molaren Oberflächenenergie bei binären Flüssigkeitsgemischen vom Verhältnis der Raumbeanspruchung der die Flüssigkeiten aufbauenden Teilchen molekularer Größe abhängt. Von da aus ergeben sich Gesichtspunkte dafür, wie weit in Flüssigkeiten Moleküle einander isomorph vertreten können. Auf das Auftreten von Oberflächenaktivitäten wird hingewiesen.

Ι.

Nach einem auf Stefan zurückgehenden Satz sollte das Verhältnis  $\varphi$  der molaren inneren Verdampfungswärme  $\lambda_i$  und der gesamten molaren Oberflächenenergie<sup>1</sup>)

$$\Sigma_{\mathit{M}} = \sigma_{\mathit{M}} + T \cdot \frac{\delta \sigma_{\mathit{M}}}{\delta T} \tag{1}$$

 $(\sigma_{\mathcal{M}} = {\rm freie}\ {\rm molare}\ {\rm Oberflächenenergie})$ gemäß der Beziehung

$$\varphi = \frac{\lambda_i}{\Sigma_M} = 2 \tag{2}$$

gleich 2 sein²). Tatsächlich ist  $\varphi$  immer — oft erheblich — größer als 2. Wir konnten kürzlich zeigen³), daß  $\varphi$  gemäß der Beziehung

$$\varphi = \frac{Z}{Z - X} \tag{3}$$

bestimmt wird durch die Zahl der ein Molekül im Innern der Flüssigkeit unmittelbar (..in erster Sphäre") umgebenden Nachbarn (Koordinationszahl Z) und die Zahl X der Moleküle, die ein Molekül in der Oberfläche noch umgeben. Für reine, das ist unverdünnte Flüssigkeiten sollte weiter, da hier alle Moleküle die gleiche Raumbean-

<sup>1)</sup>  $a_M = \sigma V_M^2 N_L^{-1}$ , wenn  $\sigma$  die Oberflächenspannung,  $V_M$  das Molvolumen und  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl ist. 2) Stefan, Wied. Ann. Physik **29** (1896) 655. 3) H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf, Kolloid-Z. **1940** (Juniheft).

spruchung haben, Z entsprechend dichtester Packung von Kugeln<sup>1</sup>) gleicher Größe (siehe Abb. 1) den Wert 12 haben, während X je nachdem, wie die Oberfläche die Zwölferpakete schneidet (siehe Abb. 2a und b), die Werte 9 oder 8 haben sollte. Damit steht in Übereinstimmung, daß der Quotient  $\varphi$  für alle reinen Flüssigkeiten, bei denen der Assoziationsgrad in Dampf und Flüssigkeit etwa gleich ist, Werte in der Nähe von 3 oder 4 hat.



Abb. 1. Hexagonale dichteste Kugelpackung (Z=12).



Abb. 2a. Kugelpackung (Z=12, X=9).



Abb. 2b. Kugelpackung (Z=12, X=8).

Von allgemeinen Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte sollte der Quotient q nicht wesentlich berührt werden, da solche

 $<sup>^1)</sup>$  Da die Moleküle in Flüssigkeiten die Wärmebewegung der Rotation ausführen, kann ihnen, wenn sie nicht sehr anisotrop gebaut sind, in ihrer Raumbeanspruchung — ähnlich wie in solchen Kristallen, in welchen die Rotationsfreiheitsgrade "partiell gesehmolzen" sind — annähernde Kugelsymmetrie hinsichtlich ihrer Raumerfüllung zugesehrieben werden, wobei auf jedes Molekül im Mittel ein Raum  $V_M/N_L\,{\rm cm^3}$ entfällt.

Änderungen  $\lambda_i$  und  $\Sigma_M$  immer annähernd gleichmäßig betreffen dürften. Dagegen muß q, wenn mit dem Mischen von Flüssigkeiten Änderungen in der Art der dichten Packung der Moleküle verbunden sind, von dadurch bedingten Änderungen der Koordinationszahlen Z und X unmittelbar beeinflußt werden. Änderungen der Koordinationszahl Z sind aber immer dann zu erwarten, wenn die von den Molekülen der zu mischenden Flüssigkeiten in der Flüssigkeit beanspruchten Räume stark voneinander abweichen oder mit anderen Worten, wenn der Quotient des vom einzelnen Molekül beanspruchten Raumes  $V_{M_1}/N_L$  und  $V_{M_2}/N_L$  zweier zu mischender Flüssigkeiten merklich von 1 abweicht, da dann die der Koordinationszahl 12 entsprechende dichteste Packung (hexagonal dichteste Packung bzw. ikosaedrische Packung)1) nicht mehr besteht. In diesen Fällen müssen sich — ähnlich wie bei Kristallen 2) — die anderen vom Quotienten der molekularen Raumbeanspruchung bestimmten dichten Packungen herstellen, die den Koordinationszahlen 4 (Tetraeder), 6 (Oktaeder), 8 (Würfel) oder 20 (Pentagondodekaeder) entsprechen.

Während also bei chemisch einheitlichen Flüssigkeiten Z im allgemeinen (entsprechend dichter Packung gleich großer Kugeln) gleich 12 sein dürfte, ist bei Flüssigkeitsgemischen mit dem Auftreten der Koordinationszahl Z 12 nur dann zu rechnen, wenn der Quotient der molekularen Raumbeanspruchung  $V_{M_1}/V_{M_2}$  von den Werten 1 (hexagonale dichteste Kugelpackung) und 0.74 (Ikosaederpackung) nicht zu stark abweicht, d. h. wenn die Molvolumina der reinen Mischungspartner voneinander nicht sehr verschieden sind. Nur in diesem Fall kann auch, wenn der Quotient  $\varphi_{12}$  für binäre Flüssigkeitsgemische betrachtet wird, das Zutreffen der einfachen Mischungsregel

$$\varphi_{12} = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \tag{4}$$

 $(\varphi_{12}$  bezieht sich auf die Mischung,  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  auf die reinen Mischungspartner,  $c_1$  und  $c_2=1-c_1$  sind die Molenbrüche) erwartet werden, wobei dann, auch wenn  $V_{M_1}/V_{M_2}$  zwischen 0.74 und 1 liegt, immer

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die in Abb. 1 gezeigte hexagonal dichteste Kugelpackung ist der noch symmetrischeren ikosaedrischen Packung bereits nahe, bei welcher ein Zentralmolekül jeweils von 12 Molekülen so umgeben ist, daß diese die Ecken eines um das Zentralmolekül gelegten Ikosaeders besetzen.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Bei Kristallen, wo die Gitterbausteine nicht mehr rotieren, kann man anstatt dessen den Radienquotienten  $r_1/r_2$  benutzen (siehe MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Band IV, 3, Braunschweig 1933, S. 628). Diesem Radienquotienten entspräche in unserer Betrachtung die Größe  $\mathring{V}V_{M_1}(V_{M_2})$ .

noch Abweichungen von der in (4) geforderten Linearität auftreten können, wenn einer der beiden Mischungspartner zur Übermolekülbildung (Assoziation) befähigt ist<sup>1</sup>). Dieser Zusammenhang zwischen dem Quotienten  $\varphi_{12}$  und dem Quotienten der molekularen Raumerfüllung  $V_{M_i}/V_{M_2}$  soll im folgenden an einigen Flüssigkeitsgemischen aufgewiesen werden.

II.

Zur Bestimmung von  $\varphi$  ist gemäß den Beziehungen

$$\varphi = \frac{\lambda_i}{\Sigma_V} \qquad . \tag{5}$$

und

$$\varphi = \frac{\lambda_i}{\Sigma_M} \qquad (5)$$

$$\Sigma_M = \sigma_M + T \cdot \frac{\partial \sigma_M}{\partial T} ,$$

$$\sigma_M = \sigma V_M^{2/3} N_L^{1/3}$$

die Kenntnis der Verdampfungswärmen, der Oberflächenspannungen und ihrer Temperaturkoeffizienten und der Molvolumina erforderlich. Die Werte der Molvolumina  $V_{M_1}$  und  $V_{M_2}$  reiner Stoffe und des Molvolumens  $V_{M_{12}}$  ihrer Mischungen sowie die Verdampfungswärmen  $\lambda_1$ und  $\lambda_2$  der reinen Stoffe wurden teils in unseren Laboratorien neu bestimmt, teils der Literatur entnommen<sup>2</sup>). Die Verdampfungswärmen λ<sub>12</sub> der Flüssigkeitsgemische wurden gemäß der Beziehung

$$\lambda_{12} = c_1 \lambda_1 + c_2 \lambda_2 + Q_{M_{12}} \tag{7}$$

ermittelt, worin Q<sub>Ma</sub> die auf 1 g-Mol Mischung bezogenen Mischungswärmen<sup>3</sup>) darstellen, die in älteren und neueren eigenen Messungen vorlagen 4).

Die Oberflächenspannungen der reinen Flüssigkeiten und ihrer Mischungen wurden bei 22° C gemessen<sup>5</sup>). Die Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung der reinen Stoffe konnten teils der Literatur entnommen werden, teils wurden sie ebenfalls erstmalig bestimmt<sup>6</sup>); für die Lösungen wurden sie, da geeignete Messungen nicht vorlagen und ihre Ausführung bei uns zur Zeit nicht vorgesehen ist, durch lineare Interpolation gewonnen?).

<sup>1)</sup> Siehe Dunken-Klapproth-Wolf, loc. cit. 2) Näheres siehe H. Klapp котн, Diss., Halle 1940.  $\,$  3) Die Mischungswärmen  $Q_{M_{12}}$  könnten sinngemäß auch als  $\Delta\lambda_{12}=\lambda_{12\,{\rm gem.}}-\lambda_{12\,{\rm ber.}}$  bezeichnet werden, wenn unter  $\lambda_{12\,{\rm ber.}}$  die Größen  $c_1\lambda_1-c_2\lambda_2$  verstanden werden. 4) K. L. Wolf, H. Pahlke und K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 1. H. Frahm, Diss. Würzburg 1937. K. Merkel, Diss. Halle 1940. 5) Genaues McBmaterial siehe H. Klapproth, Nova acta 6) Nähere Angaben siehe H. Klapproth, Nova acta Leo-Leopoldina 1940. poldina 1940. 7) Genaue Messungen der Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenspannung der Flüssigkeitsgemische dürften die  $q_{12}$ -Werte in einzelnen

Die Ergebnisse dieser Messungen ( $\sigma$ - und  $\varphi$ -Werte) sind ausführlich in der Dissertation von H. Klapproth dargestellt. In den Abb. 3 bis 8, die die Konzentrationsabhängigkeit der Zahl  $\varphi$  für

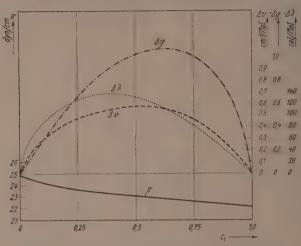


Abb. 3. ΔV, Δφ, Δλ, σ von Äthanol in Cyclohexan.

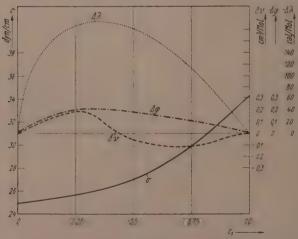


Abb. 4.  $\Delta V$ ,  $\Delta \varphi$ ,  $\Delta \lambda$ ,  $\sigma$  von Cyclohexanol in Cyclohexan.

Fällen noch etwas ändern. Solange solche Bestimmungen noch nicht vorliegen, erübrigt es sich, die Abweichung Jq, die kleiner als 5 bis  $6^{\circ}$ <sub>o</sub> sind, quantitativ zu diskutieren.

einige Beispiele wiedergeben, sind nicht die  $\varphi_{12}$ -Werte selbst, sondern deren Abweichungen von den gemäß der Mischungsregel (4) aus den q-Werten der Mischungspartner berechneten Werte, also die Größen

 $\Delta \varphi_{12} = \varphi_{12 \text{ gem.}} - \varphi_{12 \text{ ber. (4)}}$  (8)

aufgetragen. Daneben enthalten die Abbildungen die  $\sigma$ -Werte, die  $Q_{M_{12}}$  oder  $\Delta\lambda_{12}$ -Werte und die aus Dichtemessungen errechneten und

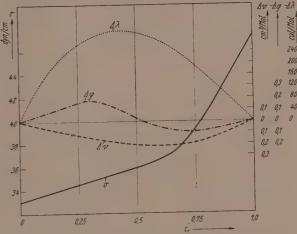


Abb. 5.  $\Delta V$ ,  $\Delta \varphi$ ,  $\Delta \lambda$ ,  $\sigma$  von Glykol in Dioxan.

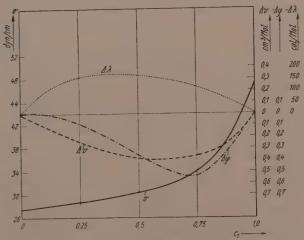


Abb. 6.  $\Delta V$ ,  $\Delta \varphi$ ,  $\Delta \lambda$ ,  $\sigma$  von Glykol in Tetrahydrofuran.

auf 1 Mol Mischung bezogenen Abweichungen  $\varDelta V_{\mathit{M}_{12}}$ der Molvolumina von der durch die Mischungsregel

$$V_{M_{12}} = c_1 V_{M_1} + c_2 V_{M_2}$$

beschriebenen Volumadditivität. Von diesen Größen sollen hier indes nur die  $\Delta \varphi$ -Werte genauerer Betrachtung unterzogen werden.

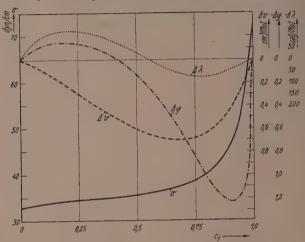


Abb. 7.  $\Delta V$ ,  $\Delta \varphi$ ,  $\Delta \lambda$ ,  $\sigma$  von Wasser in Dioxan.

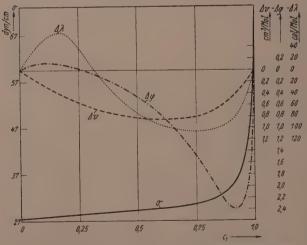


Abb. 8.  $\Delta V$ ,  $\Delta \varphi$ ,  $\Delta \lambda$ ,  $\sigma$  von Wasser in Tetrahydrofuran.

Die  $\Delta V_{M_{12}}$ - und  $Q_{M_{12}}$ -Werte sind in die Abbildungen zum Vergleich sowie für eine spätere Verwendung eingetragen<sup>1</sup>). Ebenso soll auf die Frage der zum Teil beachtlichen Oberflächenaktivitäten erst später im einzelnen eingegangen werden<sup>2</sup>).

### III.

In Tabelle 1 sind für alle untersuchten Flüssigkeitsgemische die nach Gleichung (4) und (8) bestimmten Abweichungen der Zahl  $\varphi$  von der einfachen Additivität in der Reihenfolge der zugehörigen Quotienten der molekularen Raumbeanspruchung geordnet zusammengestellt. Die Grenzquotienten  $V_{M_1}/V_{M_2}$ , welche der dichtesten Oktaeder-, Würfel-, Ikosaeder- und Pentagondodekaederpackung entsprechen³), sind in der Tabelle an der gehörigen Stelle ebenfalls vermerkt. Sie geben an, von welchen Werten des Volumquotienten  $V_{M_1}/V_{M_2}$  an (aufsteigend zu größeren Werten) die einzelnen Koordinationszahlen im Ordnungszustand der Moleküle verwirklicht werden können. Die Zahlen 0·17 (Beginn der Möglichkeit oktaedrischer Packung) und 0·54 (Beginn der Möglichkeit der Würfelpackung) wurden bereits früher in der Kristallographie eingeführt⁴); die Grenzquotienten für die Ikosaeder- und Pentagondodekaederpackung wurden neu bestimmt⁵).

Die Tabelle zeigt eindrucksvoll, daß im Bereich der Koordinationszahl 12 (entsprechend Grenzquotienten von 0.7 bis 1.4) die  $\Delta \varphi$  fast ausnahmslos sehr klein sind; nur bei 2 von 15 Flüssigkeitspaaren überschreitet  $\Delta \varphi$  den Wert von 10 %, bei 9 von ihnen ist die Abweichung kleiner als 3 %. Demgegenüber treten — mit einer Ausnahme — überall dort, wo die Quotienten der molekularen Raumbeanspruchung außerhalb dieses Bereiches liegen,  $\Delta \varphi$ -Werte auf, die

<sup>1)</sup> Siehe hierzu K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237. Quantitative Untersuchungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen bringt die Dissertation von K. Merkel (Halle 1940) sowie die gleichzeitig in diesem Heft S. 287 erscheinende Untersuchung über "Übermolekülbildung" von K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel. 2) Siehe hierzu auch die Dissertation von H. Klapproth, Halle 1940. 3) Über die allgemeinen geometrischen Verhältnisse der als "platonische Körper" bezeichneten regelmäßigen Vielecke siehe (neben den Schriften von Johannes Kepler) M. Brückner, Vielecke und Vielflache. Leipzig 1900. S. 122 bis 132. 4) Siehe die zusammenfassende Darstellung von V. M. Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927) 1263.

<sup>5)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Nachträglich wurde uns eine Abhandlung von G. F. HÜTTIG (Z. anorg. allg. Chem. 114 (1920) 24) bekannt, in der ähnliche Überlegungen für Komplexverbindungen durchgeführt sind.

größer als 10 % sind und bei einem Wert des Quotienten von 0°2 bzw. 4°5 den Betrag von 37 % erreichen. Es folgt daraus, daß für

Tabelle 1.

Stoffgemisch	Maximale Al von der Misch		Quotient der molekularen Raumbeanspruchung		
Stongemison	$\Delta \varphi/\varphi_{12}$ ber. in %	c <sub>1 max</sub> 1)	$V_{M_1}/V_{M_2}$	$V_{M_2}$	$V_{M_1}$
Pentagondodekaederpackung		-	_	5.8 2	Z = 20
Oktaederpackung			0.07 $Z = 6$		
Wasser-Dioxan	+15.8	0.90	0.211	4.74	
Wasser—Tetrahydrofuran	+ 37.1	0.92	0.521	4.23	
Würfelpackung		<del>-</del>	0.39 $Z = 8$		
Athanol—Hexan	- 12.1	0.41	0.466		
Äthanol-Cyclohexan	— 20°2    .	0.40	0.240		
i-Propanol—Hexan	10.6	0.40	0.611		
Glykol—Dioxan	- 3.9	0.30	0.654		
Athanol—Benzol	- 13.8	0.54	0.656	1.2	
Athanol—Dioxan	- 11.1	0.40	0.685	3.10	
Glykol-Tetrahydrofuran	+11.0	0.70	0.686	1.46	
Benzol-Hexanol	- 5.3	0.29	0.717	1.40	
Ikosaederpackung	_	_	0.74 Z = 12		
Dioxan-Cyclohexan	- 1.7	0.25	0.788		
i-Propanol—CCl <sub>4</sub>	<b>— 7.8</b>	0.40	0.793		
Benzol-Cyclohexan	2.4	0.44	0.822		
Dioxan-Nitrobenzol	+ 1.3	0.45	0.833		
Hexan—(Propionsäure) <sub>2</sub>	+ 1.1	0.41	0.838		
Dioxan-Chlorbenzol	- 2.1	0.45	0.838	1.10	
i-Propanol—Benzol	- 12.7	0.55	0.861	1.16	
Cyclohexan-Hexan	- 1.7	0.40	0.863	1-40	
Cyclopentan-Cyclohexanol.	- 2.8	0.61	0.892	1.12	
Dioxan—Anilin		0.61	0.935	1.07	
Benzol-Cyclopentan	+ 2.5	0.45	0.944	4-00	
Nitrobenzol-Cyclohexan	+11.0	0.71	0.946	1.06	
Cyclopentanol-Cyclopentan	+ 6.1	0.22	0.967	1.03	
Cyclohexanol-Cyclohexan .	+ 6.1	0.31	0.976		
Chemisch einheitliche Flüssig-					
keiten	. ] 0	1.00	1'000		
Hexagonale dichteste Kugel			1,00 5 10	4.00	77 44
packung		_	1.00 Z = 12	1.00	Z = 12

 $<sup>^{1}</sup>$ )  $c_{1\,\mathrm{max}}$  gibt den Molenbruch, bezogen auf die in Spalte 1 erstgenannter Flüssigkeiten, bei welchem  $\mathcal{A}q$  seinen größten Wert hat. Ebenso ist  $V_{M_{1}}$  auf die jeweils erstgenannte,  $V_{M_{2}}$  auf die zweitgenannte Flüssigkeit bezogen.

die Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen den Volumquotienten  $V_{M_1}/V_{M_2}$  bzw. den "Radienquotienten"  $\sqrt[3]{V_{M_1}/V_{M_2}}$  eine ebenso große Bedeutung zukommen dürfte wie bei den Kristallen. Insbesondere aber dürften für die Mischbarkeit von Flüssigkeiten diese "Radienquotienten" eine analoge Rolle spielen wie die Radienquotienten der Ionen bei der Frage der isomorphen Vertretbarkeit in Kristallen. Da solche "Radienquotienten" bei Kristallen, wo die Gitterbausteine im allgemeinen räumlich festgelegt sind, aber nur verwandt werden können, wenn die ruhenden Bausteine molekularer Größe (Atome, Moleküle, Ionen) kugelsymmetrisch sind, dürfte ihnen bei Flüssigkeiten eine viel allgemeinere Verwendbarkeit zukommen, weil hier an Stelle des ruhenden der die Wärmebewegung der Rotation ausführende Baustein, oder mit anderen Worten, weil hier an Stelle des Volumens des ruhenden Bausteins der vom rotierenden Molekül beanspruchte Raum tritt, der — wenn die Moleküle nicht zu anisotrop sind — immer als im Mittel annähernd kugelsymmetrisch angesehen werden kann.

Für jedes Flüssigkeitspaar sind zwei Quotienten der molekularen Raumbeanspruchung anzugeben, je nachdem welcher Bestandteil der Mischung als Koordinationszentrum gedacht wird. Deshalb sind neben den Quotienten  $V_{M_1}/V_{M_2}$  auch ihre reziproken Werte  $(V_{M_2}/V_{M_1})$  in die Betrachtung zu ziehen. Diese Zahlen wurden überall dort, wo die maximale Abweichung in  $\Delta \varphi$  bei Molenbrüchen  $c_1 > 0.5$  liegt, d. h. wo die in Spalte 1 der Tabelle letztgenannte Flüssigkeit bei der  $\Delta \varphi_{\rm max}$  zugehörigen Konzentration  $c_{\rm max}$  im Unterschuß vorhanden ist, in der letzten Spalte angegeben.

Für Propionsäure wurde, da diese in ihrer Hexanlösung (wenigstens bei nicht zu kleiner Säurekonzentration) annähernd bimolekular ist, das Molekül  $(H_3C\cdot CH_2\cdot COOH)_2$  und entsprechend für das Volumen  $V_{M_2}$  das Volumen von 2 konventionellen g-Mol vorausgesetzt. Ähnlich müßten bei den Alkoholen, soweit sie in Kohlenwasserstoffen gelöst sind, da diese bei Lösungen in Kohlenwasserstoffen mit Molenbrüchen  $c_{\rm alk.}>0$ 1 als Übermoleküle hoher Zähligkeit (Äthanol z. B. mindestens als Sechsermolekül) vorliegen, für  $V_{M_2}$  ein wesentlich höherer Wert (bei Äthanol mindestens der sechsfache Betrag) eingesetzt werden. Dann ergäben sich aber wiederum Quotienten  $V_{M_1}/V_{M_2}$  und  $V_{M_2}/V_{M_1}$ , die außerhalb des Bereiches der Koordinationszahl 12 liegen (für Äthanol in Cyclohexan erhielte man z. B.  $V_{M_1}/V_{M_2} \ge 3$ 3 und  $V_{M_2}/V_{M_1} \le 0$ 3). Da jedoch die genauen mittleren

Zähligkeiten der Übermoleküle bei großen Konzentrationen noch unbekannt sind und da die Verhältnisse grundsätzlich nicht geändert werden, wurde auf diese Frage nicht näher eingegangen. Sie kann jedoch, da die genaueren Zähligkeiten demnächst mitgeteilt werden 1, in absehbarer Zeit exakt behandelt werden.

Das in Tabelle 1 gegebene Anschauungsmaterial zeigt deutlich den Einfluß der "Radienquotienten". Eine quantitative Ausarbeitung, die (neben den zwischenmolekularen Kräften) die Grundlage für die Betrachtung fast aller Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen, insbesondere für deren Existenzbereiche (also Schmelzpunkt, Siedepunkt, Mischbarkeit, Kolloidbildung und dergleichen) bildet, erfordert indes, daß das Meßmaterial noch erheblich erweitert wird, wobei vor allem die Untersuchung von Gemischen dipolloser (nichtassoziierender) Flüssigkeiten möglichst verschiedener Molvolumina zu erstreben ist. Dann erst kann auch die Frage nach dem Wesen der Oberflächenaktivität, die den unmittelbaren Anlaß zu dieser Untersuchung gab, ernsthaft in Angriff genommen werden<sup>2</sup>). Die vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch bereits hinreichend, daß die 5 Platonischen Körper mit den Koordinationszahlen 4, 6, 8, 12 und 20, von denen den drei ersten (Tetraeder, Oktaeder und Würfel) in der Chemie der Hauptvalenzverbindungen und der Komplexverbindungen zentrale Bedeutung zukommt<sup>3</sup>), auch den wesentlichen Gesichtspunkt für den Aufbau der Flüssigkeiten geben, bei denen offenbar auch die Koordinationszahlen 12 und 204) (Ikosaeder und Pentagondodekaeder). die sonst weniger hervortreten, von Bedeutung sind 5).

<sup>1)</sup> K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, erscheint im gleichen Band dieser Zeitschrift. Siehe auch K. Merkel, Nova acta Leopoldina 1940 und (für Phenol) H. Kempter und R. Mecke, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 229. 2) Wie starke Oberflächenaktivitäten bei den bereits untersuchten Flüssigkeitsgemischer auftreten, mögen die Abb. 3 bis 8 zeigen. 3) Siehe hierzu W. Troll und K. L. Wolf, Goethes morphologischer Auftrag, Leipzig 1940 (Akademische Verlagsgesellschaft). 4) Die Koordinationszahl 20 könnte z. B. bei den Systemer Wasser — Dioxan und Wasser — Tetrahydrofuran realisiert sein, da die Quotienter  $V_{M_4}/V_{M_1}$  (siehe Tabelle 1) nahe bei dem Grenzwert des Pentagondodekaeders liegen Dem entspricht es auch, daß das Minimum der  $\mathcal{A}_{\mathcal{G}}$ -Kurve und das scharfe Um biegen der σ-Kurve in den Abb. 7 und 8 etwa bei einem Mengenverhältnis 1:20 von Tetrahydrofuran bzw. Dioxan zu Wasser liegt. 5) Über die Bedeutung der Platonischen Körper für die Entwicklung der modernen Mechanik siehe Johannes Keplers Schriften "Mysterium Cosmographicum" und "Harmonice Mundi", die in den Ausgaben von M. Caspar jetzt leicht zugänglich geworden sind

## Über Übermolekülbildung.

Von

#### K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 11 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 40.)

Es werden die allgemeinen formalen Zusammenhänge aufgezeigt, die aus der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Assoziation (Übermolekülbildung) sich ergeben. Die Gleichgewichtskonstanten werden für eine Reihe von Stoffen (in Lösungen) mitgeteilt. Dabei ergeben sich ganz bestimmte, von der Art der Übermolekülbildung abhängige typische Fälle: 1. Es besteht Gleichgewicht der Einermoleküle mit nur einer Sorte von Übermolekülen (typische Vertreter die höheren Fettsäuren in Benzol oder t-Butanol in Cyclohexan). 2. Es besteht Gleichgewicht der Einermoleküle mit einer Reihe von Übermolekülen verschiedener Zähligkeit in der Art, daß Übermoleküle bestimmter Zähligkeit bevorzugt sind (typische Vertreter die niederen Fettsäuren in Cyclohexan oder Benzol). 3. Es besteht Gleichgewicht zwischen Einermolekülen und Übermolekülen aller höheren Zähligkeiten in der Art, daß die Gleichgewichtskonstanten  $K_{(x-1)x}$  einander gleich sind (typische Vertreter die normalen aliphatischen Alkohole und Phenol in Cyclohexan oder CCl<sub>4</sub>). Es kann gezeigt werden, daß in diesem letzteren Fall die Übermolekülbildung in wiederholbaren Schritten im Sinne Kossels erfolgt. Aus der Tatsache, daß ein dem Kohlrauschschen Vc-Gesetz analoges Gesetz aus dem Massenwirkungsgesetz hergeleitet wird und daß bei der Wechselwirkung gelöster Ionen der wiederholbare Schritt ebenfalls vorliegen dürfte, wird auf eine Ausdehnung der Untersuchung auf Ionengleichgewichte hingewiesen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen und der mit dem Mischen von Flüssigkeiten verbundenen Volumänderungen können auf Grund des Massenwirkungsgesetzes quantitativ berechnet werden. Die Hinzuzichung volumetrischer und dielektrischer Messungen wird zu einer vollständigen molekularen Beschreibung der Flüssigkeiten führen.

Die Existenz von besonderen Verbindungen vom Typus AB oder  $AB_2$  u. ä. zwischen Molekülen von Stoffen verschiedener Art äußert sich in dem Hervortreten von dem präparativen Chemiker so auffälligen Eigenschaften wie z. B. dem Auftreten der für diese Verbindungen charakteristischen, von denen der Komponenten verschiedenen Schmelzpunkte oder selektiver Lichtabsorption ("Farbe"), daß man für diese auf der Wirkung von Restvalenzkräften beruhende Verkettung verschiedenartiger Moleküle zu Übermolekülen seit langem

den Begriff der Molekülverbindung benutzt. Dagegen wurde der Begriff der Molekülverbindung auf Übermoleküle, deren Bestandteile - wie etwa in dem seit langem bekannten Essigsäuredoppelmolekül — von gleicher Art sind, unseres Wissens bisher, obwohl z. B. Pfeiffer und Briegleb über die Natur der Fettsäuredoppelmoleküle als Molekülverbindungen der Fettsäuren mit sich selber keinen Zweifel gelassen haben 1), noch nicht in ähnlich systematischer Weise angewandt, trotzdem die Übermolekülbildung zu ganz auffälligen Erscheinungen Anlaß gibt 2). Der Grund dafür mag der sein. daß hier das auf der Übermolekülbildung beruhende Auftreten neuer Schmelzpunkte u. dgl. nicht so unmittelbar beobachtet werden kann. da ja z. B. die Schmelzpunkte, welche die Bildung solcher Übermoleküle zum Ausdruck bringen könnten, die gewöhnlichen Schmelzpunkte der chemisch einheitlichen Stoffe selbst sind. Andererseits weist aber bereits die Tatsache, daß viele chemisch einheitliche Stoffe, wie in letzter Zeit besonders eindringlich ('. Weygand's) zeigen konnte, in polymorphen Formen mit verschiedenen Schmelzpunkten kristallisieren, darauf hin, daß auch in den Schmelzpunkten der reinen Stoffe das Auftreten von Molekülverbindungen sich ausprägt, wobei diese Molekülverbindungen jeweils Übermoleküle vom Typus A., darstellen. So ergibt sich allein schon im Hinblick auf die Frage, durch was denn der Existenzbereich von chemisch einheitlichen Flüssigkeiten, d. h. die Größe des durch die Lage von Schmelz- und Siedepunkt bestehenden Intervalles bestimmt sei, die Notwendigkeit, die Frage nach Molekülverbindungen aus gleichartigen Molekülen einmal in der bei Molekülverbindungen geläufigen und erprobten Art zu betrachten.

Um dies in möglichst übersichtlicher Form zu tun, wollen wir eben diese Frage unter dem einfachen Gesichtspunkt betrachten, was denn das Massenwirkungsgesetz, das sich bei den üblicherweise als Molekülverbindungen bezeichneten Stoffgemischen bewährt hat 4), über die Bildung von Nebenvalenzverbindungen zwischen artgleichen Molekülen aussagt.

P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1927. S. 122.
 G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937.
 So findet man z. B. für Äthanol, das in Cyclohexan gelöst ist, bei einer Normalität von 0°6, d. h. von Lösungen, in denen auf 100 Cyclohexanmoleküle nur 4 Äthanolmoleküle entfallen, das fünffache Molekulargewicht (siehe Abb. 1).
 C. WEYGAND, Angew. Chemie 49 (1936) 243.
 Siehe O. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. 438 (1924) 67.

I.

Sieht man die auf der Restvalenzverkettung artgleicher Moleküle beruhende Bildung von stöchiometrisch wohl definierten Übermolekülen, deren Verhalten in Lösungen wir in den letzten Jahren eingehend untersucht haben, als der Bildung von Molekülverbindungen zwischen Molekülen verschiedener Stoffe wesensgleich an, so sollten in Lösungen von zur Übermolekülbildung¹) befähigten Stoffen konzentrations- und temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen dem Einermolekül A und den Übermolekülen  $A_x$  verschiedener Zähligkeit x bestehen. Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Gleichgewichte sollte ferner durch die Reaktionsisotherme (das Massenwirkungsgesetz), ihre Temperaturabhängigkeit durch die Reaktionsisochore beschrieben werden. Sollen nun die die verschiedenen Gleichgewichte charakterisierenden Gleichgewichtskonstanten K bestimmt werden, so müssen (wenigstens bei einer Konzentration) die Konzentrationen aller Arten von Übermolekülen einzeln bekannt sein. Zur Bestimmung dieser Teilkonzentrationen des Übermoleküle bildenden Stoffes sind jedoch die Methoden, die bei der Untersuchung chemischer Gleichgewichte zwischen verschiedenartigen Stoffen gewöhnlich herangezogen werden können wie etwa kolorimetrische, titrimetrische oder gravimetrische Methoden, nicht brauchbar. Da die entscheidenden Unterschiede zwischen den verschiedenen Übermolekülen des gleichen Stoffes im Unterschied ihrer Molekulargewichte bestehen, die einfache ganzzahlige Vielfache des dem konventionellen Grammol entsprechenden "Formelmolekulargewichtes" sind, können aber Molekulargewichtsbestimmungen der Lösung dieser Aufgabe nutzbar gemacht werden. Wie das zu geschehen hat, wurde an einigen Beispielen bereits in einer früheren Untersuchung grundsätzlich gezeigt<sup>2</sup>). Eine vollständigere Betrachtung, die auch andere durch die Übermolekülbildung bedingte Erscheinungen wie etwa Größe und Konzentrationsabhängigkeit der Verdünnungwärme oder die beim Mischen von Flüssigkeiten auftretenden Volumdilatationen bzw. -kontraktionen mit umfassen muß, erfordert, daß die Bezeichnungen und Definitionen präzisiert und die bereits früher betrachteten formalen Zusammenhänge eingehend abgeleitet und erweitert werden.

 <sup>(</sup>ber den Begriff des Übermoleküls siehe K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237 und K. L. Wolf und E. Steurer, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 107. K. L. Wolf und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 359.
 2) H. Dunken, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 201.

#### a) Bezeichnungen und Beziehungen.

Es sei

- $M_1$  das Molekulargewicht des dem konventionellen Grammol entsprechenden "Formelmolekulargewichts", d. h. das Gewicht von  $N_I$ -Einermolekülen.
- M das mittlere Molekulargewicht eines Gemisches von Einer- und Übermolekülen.

Dann ist

 $f = rac{M}{M_1}$  die mittlere Zähligkeit der Übermoleküle des mittleren Molekulargewichtes M.

Weiter seien

- $x={
  m die}$  Zähligkeit definierter einzelner Übermoleküle, z. B. x=2 die Zähligkeit des Übermoleküls vom Molekulargewicht  $2\,M_1$ .
- $n_0 = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots$  die Konzentration in Mol Einermolekülen/Liter, d. h. die Grammenge im Liter durch  $M_1$ .
- $n_x = \text{die Normalit}$ ät an x-zähligen Übermolekülen in Moldieser Übermoleküle im Liter.
- $n=n_1+n_2+n_3+\ldots$  die tatsächlich bestehende, durch die Zahl selbständiger Teile molekularer Größe (Moleküle und Übermoleküle) bestimmte Konzentration in Mol solcher Teilchen beliebiger Zähligkeit im Liter.

Dann ist

- $K_{1\,x}=rac{n_1'}{n_x}$  die Gleichgewichtskonstante zwischen Einermolekülen und x-zähligen Übermolekülen.
- $K_{(x-1)\,x}=rac{n_1\cdot n_{(x-1)}}{n_x}$  die Gleichgewichtskonstante zwischen Einermolekülen und (x-1)-zähligen Übermolekülen.

Es ist ferner

$$K_{1x} = K_{12} \cdot K_{23} \cdot K_{34} \dots K_{(x-1)x}$$
 (3a)

(1a)

(2a)

(2b)

und

 $a_1 = \frac{n_1}{n_0}$  der Bruchteil an Einermolekülen bezogen auf  $n_0$  (3 b)

und

$$\alpha_x = \frac{x \, n_x}{n_0}$$
 der Bruchteil der zu  $x$ -zähligen Übermolekülen asso-  
ziierten Einermoleküle. (3 c)

Es ist dann 
$$\Sigma a_x = 1.$$
 (3 d)

#### b) Ableitung der formalen Zusammenhänge.

Das mittlere Molekulargewicht  $\overline{M}$  einer Mischung ist ganz allgemein gegeben zu  $\Sigma n_i M_i$ 

 $\overline{M} = rac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i} \, .$ 

Bei einer Mischung von Übermolekülen ist, da alle vorkommenden Einzelmolekulargewichte  $M_i$  ganzzahlige Vielfache von  $M_1$  sind, d. h. da nur die Werte  $M_1$ ,  $M_2=2M_1$ ,  $M_3=3M_1\ldots$  vorkommen,

$$\overline{M} = \frac{n_1 M_1 + 2 n_2 M_1 + 3 n_3 M_1 + \cdots}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}$$
and
$$\overline{f} = \frac{n_1 + 2 n_2 + 3 n_3 + \cdots}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots}$$

oder unter Berücksichtigung von (2a),

$$f = \frac{n_0}{n}. (5)$$

Aus (3) und (5) folgt weiter

$$f = \frac{n_1 + 2\frac{n_1^2}{K_{12}} + 3\frac{n_1^2}{K_{13}} - \cdots}{n_1 + \frac{n_1^2}{K_{12}} + \frac{n_1^3}{K_{13}} + \cdots}$$
(6)

Gleichung (6) bietet die rechnerische Grundlage zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{1x}$ : Die Konstante  $K_{12}$  wird aus der Konzentrations-, d. h.  $n_0$ -Abhängigkeit von f bei kleinen Konzentrationen durch Extrapolation auf die Konzentration  $n_0 = 0$  unter der

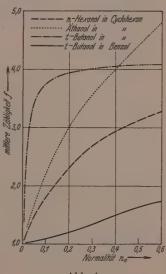
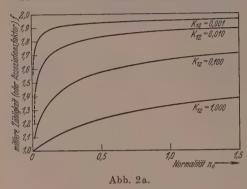
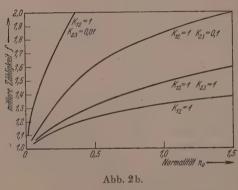


Abb. 1.

Annahme ermittelt, daß bei den kleinen Konzentrationen praktisch neben Einern nur Doppelmoleküle vorlägen. Für die endlichen Konzentrationen werden dann, indem  $n_1$  vorgegeben wird, für  $K_{13}$ ,  $K_{14}$  usw. zunächst beliebig angenommene Werte solange variiert, bis die nach einer Gleichung vom Typus (6) berechneten  $(f, n_0)$ -Kurven mit den experimentellen Kurven zur Deckung gebracht sind. Dabei gibt der Verlauf der experimentellen  $(f, n_0)$ -Kurven jeweils ganz bestimmte Hinweise, so etwa bei in Cyclohexan gelöstem t-Butanol (siehe Abb. 1) den Hinweis, daß, da offenbar maximal nur Vierermoleküle auftreten,

alle Gleichgewichtskonstanten  $K_{1x}$  für x>4 gleich  $\infty$  gesetzt werden können. Dies Verfahren ist völlig eindeutig. Ein Beispiel, wie die mittlere Zähligkeit f (der "Assoziationsfaktor") von der Größe der Konstanten K abhängt, gebe Abb. 2a für den Fall ausschließlicher Doppelmolekülbildung, in dem bei großen Konzentrationen immer





der Wert 2 für f approximiert wird. Wie beim gleichzeitigen Vorliegen von Einer-, Zweier- und Dreiermolekülen f von der Größe der Konstanten bestimmt wird, zeigen Abb. 2b und 2c.

Sind neben den Einermolekülen nur zweizählige Übermoleküle (Doppelmoleküle) vorhanden, so ergibt sich aus (3) und (6) die Beziehung

$$K_{12}=n_0\frac{(2-f)^2}{f(f-1)}\,. \eqno(7)$$
 die bereits früher an den  
höheren Fettsäuren be-  
stätigt werden konnte<sup>1</sup>).

Ein anderer Spezialfall, den Kempter und Mecke<sup>2</sup>), ohne zu untersuchen, was eine solche Konstanz der K-Werte physikalisch be-

deutet, für Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff annahmen und experimentell bestätigen, ist der Fall, daß

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \dots K_{(x \vdash 1) \, x}$$
 oder nach (3a), daß  $K_{13} = K_{12}^2 \ K_{14} = K_{12}^3 \ K_{1x} = K_{1x}^{x-1} \ \}$  (8)

H. Dunken, loc. cit.
 H. Kempter und R. Mecke, Z. physik. Chem. (B)
 46 (1940) 229.

sein soll. Für diesen Fall geht (6) über in

$$f = \frac{n_1 + 2 \frac{n_1^3}{K_{12}} + 3 \frac{n_1^3}{K_{12}^2} + 4 \frac{n_1^3}{K_{12}^3} + \cdots}{n_1 + \frac{n_1^3}{K_{12}} + 3 \frac{n_1^3}{K_{12}^3} + \frac{n_1^4}{K_{12}^3} + \cdots}$$

$$= \frac{1 + 2 \frac{n_1}{K_{12}} + 3 \left(\frac{n_1}{K_{12}}\right)^2 + 4 \left(\frac{n_1}{K_{12}}\right)^3 + \cdots}{1 + \frac{n_1}{K_{12}} + \left(\frac{n_1}{K_{12}}\right)^2 + \left(\frac{n_1}{K_{11}}\right)^3 + \cdots}$$

$$= \frac{1}{1 - \frac{n_1}{K_{12}}} \frac{2\beta}{1 - \frac{n_1}{K_{12}}}$$

$$= \frac{1}{1 - \frac{n_1}{K_{12}}} \frac{2\beta}{1 - \frac{n_1}{K_{12}}} \frac{2\beta}{1 - \frac{n_1}{K_{12}}}$$

$$= \frac{n_0}{n} \cdot (9 \text{ a})$$

$$= \frac{2\beta}{1 - \frac{n_1}{K_{12}}} \frac{2\beta}{1 - \frac{$$

oder

oder

$$\frac{n_0}{n_1} = \frac{1}{\left(1 - \frac{n_1}{K_{12}}\right)^2} \,. \quad (9 \,\mathrm{b})$$

Aus dem Vergleich von (9b) mit (9a)2 folgt weiter

$$f^2 = \frac{n_0}{n_1} \tag{10}$$

Abb. 2c.

und daraus durch Einsetzen in (8)

$$f = \frac{1}{1 - \frac{n_0}{K_{12}f^2}}$$

$$K_{12} = \frac{n_0}{f(f-1)}.$$
(11)

oder

(3b) und (11) bzw. (10) ergeben schließlich für diesen Spezialfall die einfachen Beziehungen

$$K_{12} = K_{23} = K_{34} = \frac{\alpha_1 n_0}{1 - V \alpha_1}$$
 (12a)

$$f = \frac{1}{V_{e_1}}$$
 (12b)

Schließlich ist noch eine Aussage zu gewinnen über den Verlauf der  $(f, n_0)$ -Kurven a) bei kleinen Konzentrationen mit starker Assoziation, b) bei kleinen und mittleren Konzentrationen mit schwacher Assoziation, allgemein also in Konzentrationsbereichen, wo f nur wenig größer als 1 ist, d. h.  $f=1+\zeta$ , wo  $\zeta \ll 1$ .

Dann ist
$$K_{1x} = \frac{n_0}{f(f-1)} = \frac{n_0}{\zeta - \zeta^2} \approx \frac{n_0}{\zeta} \tag{13}$$

und damit 
$$K_{1x} = \frac{n_0}{f - 1}$$
. (14)

Diese Formel beschreibt den oft zu beobachtenden linearen Anstieg von f-1 mit  $n_0$ . Für den Fall, daß sich nur Doppelmoleküle bilden,

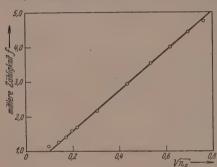


Abb. 3. Die mittlere Zähligkeit der Übermoleküle von in Cyclohexan gelöstem Äthanol als Funktion von  $Vn_0$  (bei 6° C).

wurde dieselbe Beziehung sehon früher abgeleitet<sup>1</sup>).

Während also in Konzentrationsgebieten geringer Assoziation f-1 linear mit  $n_0$  ansteigt, gilt für den Anstieg in Gebieten starker Assoziation eine andere Gesetzmäßigkeit. Schreibt man die Gleichung (14) in der Form

$$f-1 = \sqrt{\frac{n_0}{K_{1x}} + \frac{1}{4}} - \frac{1}{2}, \quad (15)$$

so ergibt sich, wenn  $n_0/K_{1x}$   $\gg 1/4$  ist, eine lineare Ab-

hängigkeit von f-1 mit der Quadratwurzel aus  $n_0$ , eine Beziehung, die recht gut erfüllt ist (siehe Abb. 3). Ein Vergleich mit dem  $Vn_0$ -Gesetz von Kohlrausch liegt nahe<sup>2</sup>).

Es könnte nun grundsätzlich in Zweifel gezogen werden, ob die Deutung des nichtlinearen Verlaufes der experimentell aus kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen gefundenen  $(f, n_0)$ -Kurven durch Übermolekülbildung zulässig ist. Es könnte ja die Beziehung (11)

 $K_{1x} = \frac{n_0}{f(f-1)}$ 

 $<sup>^1)</sup>$  H. Dunken, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 201; dort steht versehentlich  $K=2\,(f-1)/n_0\,$  statt  $K=n_0/f-1.$   $^2)$  Die Frage, ob und wie sich Kettenassoziation in Ionenlösungen auf Meßwerte von f-1bzw. 1-fauswirkt, soll demnächst behandelt werden.

einen rein formalen Zusammenhang darstellen, der durch Überlagerung verschiedener Einflüsse wie Übermolekülbildung, Solvatation oder allgemein durch "nichtideales" Verhalten des gelösten Stoffes zustande kommt, so daß den  $K_{1x}$  kein physikalischer Inhalt zukäme bzw. ihre Deutung als Gleichgewichtskonstanten falsch wäre. Diese Zweifel können dadurch behoben werden, daß es möglich ist, die Beziehungen

 $K_{1x} = \frac{n_0}{f(f-1)}$ 

und

$$K_{1x} = \frac{\alpha_1 n_0}{1 - V \overline{\alpha_1}},$$

die inhaltlich identisch sind, auf zwei völlig unabhängigen Wegen experimentell zu erproben, und zwar kann man z. B. am gleichen System f kryoskopisch und  $\alpha_1$  spektroskopisch durch Messung der Ultrarotabsorption 1) bestimmen. Die dazu nötigen Meßdaten liegen beim Stoffpaar Phenol—Tetrachlorkohlenstoff vor, wo sich aus den Messungen von Beckmann 2)

$$K_{1x} = 0.046 \text{ für } -23^{\circ}$$

aus Ultrarotmessungen von Kempter und Mecke<sup>3</sup>)

$$K_{1x} = 0.44$$
 für  $20^{\circ}$  C

ergibt. Aus der Reaktionsisochore

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{W_x}{R T^z}$$

berechnet sich daraus  $W_x$  zu 6'7 kcal/Mol in hinreichender Übereinstimmung mit dem auf völlig anderer experimenteller Grundlage bestimmten, weiter unten angegebenen Wert von 5'5 kcal/Mol Restvalenzbindungen. Die spektroskopische Bestimmung, welche der erstgenannten  $W_x$ -Bestimmung zugrunde liegt, ist aber nur möglich, weil die Übermoleküle als definierte Molekulargebilde ein anderes Absorptionsspektrum der die Übermolekülbildung besorgenden OH-Gruppen zeigen wie die freie OH-Gruppe am Einermolekül.

Diese Tatsache, daß die Konstanten  $K_{1,\cdot}$  sowohl aus Ultrarotmessungen wie auch aus Molekulargewichtsbestimmungen überein-

<sup>1)</sup> Dieses zur Bestimmung der Übermolekülbildung bereits öfter angewandte Verfahren erfuhr in der Methode von H. Kempter und R. Mecke (Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 229) eine besonders schöne Ausbildung. Es entspricht im übrigen einer Ausdehnung colorimetrischer Verfahren, die in der Chemie seit langem üblich sind, auf das Ultrarote.

2) Beckmann, Z. physik. Chem. 89 (1914) 411.

3) Kempter und Mecke, loc. cit.

stimmend erhalten werden können, führt noch zu folgender Konsequenz. Da  $\overline{\nu}$  1

 $f = \frac{\overline{M}}{M_0} = \frac{1}{\sqrt{\overline{a_1}}}$ 

ist es möglich, aus dem spektroskopisch bestimmten  $\alpha_1$  das mittlere Molekulargewicht der in der Lösung gemischten Übermoleküle verschiedener Zähligkeit zu berechnen. Dieses in die bekannte Beziehung

$$\overline{M} = \frac{1}{\Delta T} \frac{G_1 \cdot \Delta T_0}{G_2 \cdot 1000}$$

zwischen Gefrierpunktserniedrigung  $\mbox{\it L}T$  und Molekulargewicht M eingesetzt, ergibt die zu beobachtende Gefrierpunktserniedrigung auf Grund spektroskopischer Messungen auf rechnerischem Wege.

### c) Typen der Übermolekülbildung.

Die Beobachtung zeigt nun, daß die verschiedenen Stoffe Übermoleküle in verschiedener Art und in verschiedenem Grade ausbilden. Sind also oben die Unterschiede in der rechnerischen Behandlung der Fälle, in denen die Assoziation nur zu Doppelmolekülen führt und derjenigen, bei welchen Übermoleküle verschiedener Zähligkeit vorliegen, dargelegt worden, so ist jetzt zu fragen, was das Auftreten der verschiedenen Assoziationstypen physikalisch bedeutet. Der allgemeinste Fall ist offenbar der, daß verschieden lange Molekülketten oder, wie wir erst sagten. Übermoleküle verschiedener Zähligkeit sich im Gleichgewicht miteinander befinden. In diesem Fall wäre zu erwarten, daß aus sterischen und energetischen Gründen gewisse Beziehungen zwischen den Gleichgewichtskonstanten verschiedener

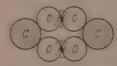


Abb. 4. Schema einer Doppelcarboxylgruppe.

Zähligkeiten bestehen: diese können vollständig jedoch erst auf Grund der Kenntnis der einzelnen Konstanten  $K_{1,x}$  bzw.  $K_{(x-1),x}$  erschlossen werden.

Die Neigung einiger Stoffe, wie der Carbonsäuren. zur fast ausschließlichen Bildung von Doppelmolekülen im festen, flüssigen¹), ge-

lösten und gasförmigen Zustand dürfte ihren Grund sowohl im Aufbau der Doppelcarboxylgruppen (Abb. 4) wie auch in sterischer Abschirmung durch den Molekülrest haben, was aus der Tatsache folgt, daß die höheren Fettsäuren ausschließlich Doppelmoleküle bilden, während die niederen Glieder der homologen Reihe der Fettsäuren auch zur Bildung von Dreiermolekülen befähigt sind (siehe Tabelle 1).

<sup>1)</sup> Siehe hierzu C. Weygand und R. Gabler, Z. physik, Chem. (B) 46 (1940) 270.

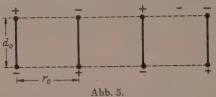
Tabelle 1.

Stoff	Lösungs- mittel	<i>T</i> ° C	K <sub>12</sub>	K <sub>23</sub>	$K_{34}$	$K_{45}$	K <sub>14</sub>	Nach Mes- sungen von
t-Butanol	Cyclohexan	6			_		1 - 10 - 8	1)
t-Butanol	Benzol	6	1		_	_	etwa	2)
							2 · 10 - 4	
Cyclohexanol .	Cyclohexan	6	1	-1		_		2)
Ameisensäure .	Benzol	6	0.1	0.019			-	3)
Essigsäure	Benzol	6	0.01	0.12	-		-	4) 3)
Propionsäure	Benzol	6	0.004	0.20				3)
Buttersäure	Benzol	6	0.003	3.3		_		3)
iso-Buttersäure.	Benzol	6	0.003	3.3	_ ·		_	3)
Valeriansäure .	Benzol	6	0.0045			_		3)
Benzoesäure	Benzol	80	0.04	0.075		_	-	4)
Mesitylensäure	Benzol	80	0.1	0.02			(	5)
Laurinsäure	Benzol	80	0.092	_	Analous Prints			4)
Palmitinsäure .	Benzol	80	0.022				_	4)
Stearinsäure	Benzol	80	0.045			Esphanish	<u> </u>	4)
Methanol	Cyclohexan	6	0.03	0.03	0.03	0.03	0.00003	1)
Athanol	Cyclohexan	6	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00006	1)
n-Butanol	Cyclohexan	6	0.032	0.032	0.032	0.032	0.00004	1)
n-Hexanol	Cyclohexan	6	0.065	0.065	0.065	0.065	0.0003	2)
i-Propanol	Cyclohexan	6	0.032	0.035	0.035	0.032	0.00004	1)
TD1 .1 :	ag (	20	0.44	0.44	0.44	0.44	0.1	6)
Phenol	CCl <sub>4</sub>	- 23	0.046	0.046	0.046	0.046	0.0001	7)
Äthanol	Benzol	6	0.12	0.15	0.15	0.15	0.003	1)
Äthanol	Dioxan	11	4.5	4.2	4.2	4.2	0.1	1)
Wasser	Dioxan	11	1.8	1.8	1.8	1.8	5.9	8)

Was den Fall der Konstanz der  $K_{(x-1),r}$ -Werte beim Koexistieren von Übermolekülen aller Zähligkeiten anbelangt, so ist wohl zunächst experimentell nicht ganz exakt zu entscheiden, ob diese Konstanten einander völlig gleich sind, ob sie einen geringen Gang haben oder

<sup>1)</sup> E. Steurer, Diss., Würzburg 1937. 2) K. Merkel, bisher unveröffentlichte kryoskopische Messungen. 3) M. Trautz und Moschel, Z. anorg. allg. Chem. 155 (1926) 13. 4) H. Dunken, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 201 und bisher unveröffentlichte kryoskopische Messungen. 5) G. Berger, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 283 und 28 (1935), 95. 6) H. Kempter und R. Mecke, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 229. 7) Beckmann, Z. physik. Chem. 89 (1914) 411. 8) Meisenheimer und Dorner, Liebigs Ann. Chem. 482 (1930) 130 und 523 (1936) 301.

ob sie schwach alternieren. Jedoch folgt z.B. aus den Messungen von Kempter und Mecke, daß innerhalb ihrer Meßfehler keine Andeutung dafür vorhanden ist, daß die Konstanten merklich voneinander verschieden seien. Nun beruht die Übermolekülbildung auf



Schema der unpolaren Kettenassoziation.

Dipol-Dipolkräften, verstärkt naturgemäß durch Induktions- und Dispersionskräfte. Berechnet man auf elektrostatischer Grundlage und unter alleiniger Berücksichtigung der Dipol-Dipolkräfte für den Fall einer unpolaren

Kettenassoziation (siehe Abb. 5) die Arbeit  $W_x$  zur Anlagerung eines Dipols an eine (x-1)-fache unpolare Dipolkette, so ergibt sich allgemein für die Arbeit der Wert

$$W_x = 2e_1e_2\left[\frac{1}{r_0}\sum_{2}^{x}(-1)^x\frac{1}{x-1} + \sum_{2}^{x}(-1)^{x-1}\frac{1}{V(x-1)^2\,r_0^2 + d_0^2}\right], \quad (16\,a)$$

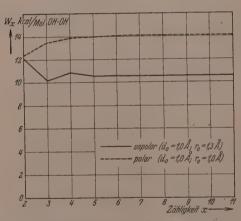


Abb. 6. Bindungsarbeit  $W_x$  bei der unpolaren und polaren Kettenassoziation pro MolOH-OH-Bindung als Funktion der Zähligkeit x.

wobei  $r_0$  den kleinsten Dipol-Dipolabstand und  $d_0$  die Dipollänge ( $\mu = e_1 d_0$  $= e_2 d_0$ ) bedeuten und im Falle neutraler Dipole  $e_1 = e_2$  ist.

In Abb. 6 ist  $W_x$  in Abhängigkeit von x dargestellt und zwar für die auf die Verhältnisse bei den Alkoholen ungefähr zutreffenden Werte  $\mu=ed_0=1.6\cdot10^{-18}\,\mathrm{cs.E.},$   $d_0=1.0\cdot10^{-18}\,\mathrm{cm},\,r_0=1.3\cdot10^{-8}\,\mathrm{cm.}$  Der Wert nähert sich unter schwachem Alternieren einem Grenz-

wert von 10.6 kcal/MolOH-OH-Bindung. Die Schwankung um diesen Endwert beträgt vom 3. Glied (Dreiermolekül) ab nur noch 2%. Das besagt, daß die Arbeit zur Loslösung eines Dipols von einer unpolaren Kette unabhängig von der Kettenlänge 10.6  $\pm$  0.4 kcal/Mol-Bindung

beträgt. Bei der unpolaren Kettenassoziation sollte also der "wiederholbare Schritt" im Sinne Kossels") bereits vom 3. Glied (d. h. von der 2. Dipolanlagerung an) praktisch vollständig verwirklicht sein. Die Berücksichtigung der Induktions- und Dispersionskräfte würde ein noch ausgeglicheneres Ergebnis zeigen.

Für die in Abb. 7 schematisierte polare Kettenassoziation berechnet sich die Anlagerungsarbeit  $W_x$  entsprechend zu

$$W_{x} = e_{1}e_{2} \left[ \sum_{1}^{x-1} \frac{1}{x(r_{0} + d_{0}) - d_{0}} + \sum_{2}^{x} \frac{1}{x(r_{0} + d_{0}) - r_{0}} - 2 \sum_{1}^{x-1} \frac{1}{x(r_{0} + d_{0})} \right]. \tag{16b}$$

Bei Verwendung der gleichen Zahlenwerte wie bei der unpolaren Assoziation ( $\mu=ed_0=1^\circ$ 6 e.s.E.,  $d_0=1^\circ$ 0 · 10<sup>-8</sup> cm) und mit  $r_0=1^\circ$ 0 · 10<sup>-8</sup> cm ergibt sich der ebenfalls aus Abb. 6 zu ersehende Verlauf. Hier nähern sich die Werte vom 2. Glied (Doppelmolekül) an ansteigend dem Grenzwert 8'8 kcal/Mol OH-OH-Bindung, der beim 4. Glied (Vierermolekül) bereits auf 3 % erreicht ist.

Abb. 7. Schema der polaren Kettenassoziation.

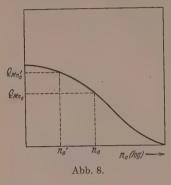
Es zeigt sich also, daß bei der Kettenassoziation ganz allgemein der wiederholbare Schritt schon fast von der ersten Dipol-Dipolbindung an verwirklicht ist. Das aber bedeutet, daß es für die Vorgänge der Übermolekülbildung und damit für die Gleichgewichtskonstanten fast gleichgültig ist, wie hoch die Zähligkeit eines Übermoleküls ist, an das sich ein anderes anlagert. So also ist es zu verstehen, daß bei der Assoziation der Alkohole,  $K_{12} = K_{23} = K_{34} \dots$  gesetzt werden kann. Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten folgt diese Unabhängigkeit von der Kettenlänge wegen der Gleichheit der  $W_r$ -Werte exakt aus der Reaktionsisochore:

$$\frac{\partial \ln K_{(x-1)x}}{\partial T} = \frac{W_x}{R T^2}.$$

Die Gleichheit der  $K_{(x-1),x}$  selbst folgt dann mittelbar aus den Molekulargewichtsbestimmungen (siehe Tabelle 1 und 6), unmittelbarer kann sie jedoch aus der Messung der Mischungswärmen nachgewiesen werden, mit deren Hilfe die Behauptung, daß bei Kettenassoziation, oder wie wir auch sagen könnten, daß bei der Bildung hochpolymerer Restvalenzverbindungen der Wert  $W_x$  der Anlagerung eines weiteren

<sup>1)</sup> W. Kossel, Leipziger Vorträge 1928.

"Mikrobausteines" von der Zähligkeit x unabhängig sein soll, experimentell geprüft werden kann. Da nämlich beim Verdünnen von der Konzentration  $n_0$  auf die Konzentration  $n_0'$  das Übermolekülgleichgewicht nach der Seite kleinerer mittlerer Zähligkeit (das ist niedrigeren



"Polymerisationsgrades") verschoben wird, sollte die differentiale Verdünnungswärme, d. h. die Differenz der jeweils auf 1 Mol des assoziierenden Stoffes bezogenen Mischungswärmen  $Q_{Mn_0}$  und  $Q_{Mn'_0}$  (siehe Abb. 8) die für die Trennung der bei der Verdünnung von  $n_0$  auf  $n'_0$  zu lösenden Restvalenzbindungen aufzuwendende Energie messen. Dieser Energiebetrag kann aber aus den Werten der Mischungswärmen<sup>1</sup>) (Abb. 9) für verschiedene

Konzentrationsbereiche bestimmt werden. Ferner können, wenn de Wert der Konstanten  $K_{(x-1)x}$  aus Molekulargewichtsbestimmung ode Ultrarotmessungen bekannt ist, für jede Konzentration  $n_0$  die Einze konzentration  $n_x$  (siehe Tabelle 2) und daraus gemäß der Beziehur

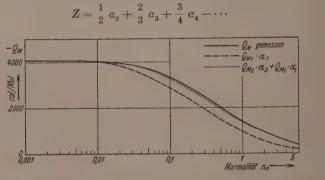


Abb. 9. Molare Mischungswärme von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff (20° C).

die Zahl Z der im Grammol bei der Konzentration  $n_0$  bestehenden Restvalenzbindungen bestimmt werden. Für zwei verschiedene Konzentrationen  $n^0$  und  $n'_0$  ergibt sich dann die Anzahl  $\Delta Z$  der bei einer

 $<sup>^{\</sup>rm 1)}$  Die Normalität ist in den Abb. 9—11 in logarithmischem Maßstab aufgetragen.

Tabelle 2. Verteilung des in  $CCl_4$  gelösten Phenols auf Übermoleküle verschiedener Zähligkeit bei verschiedenen Konzentrationen  $n_0$  des Phenols (bei Zimmertemperatur)<sup>1</sup>).

Zähligkeit x	0.0375	0.075	0.15	0.3	0.75	1.2	3	6
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 > 10	86°1 12°2 1°3 0°12 0°01	75°8 19°7 3°84 0°66 0°10 0°02	62.5 26.3 8.28 2.32 0.61 0.15 0.04	47.0 29.6 14.0 5.9 2.3 0.88 0.32 0.11 0.04	27.8 26.2 18.5 11.7 6.9 3.9 2.1 1.1 0.6 0.3 0.9	17.1 19.9 17.5 13.7 10.0 7.1 4.8 3.2 2.1 1.4 3.2	10°1 13°8 14°1 12°8 10°9 8°9 7°1 5°6 4°28 3°24 4°3	5*4 8*3 9*54 9*78 9*4 8*65 7*73 6*78 5*85 4*98 23*6

Verdünnung von  $n_0$  auf  $n_0'$  pro Grammol des assoziierenden Stoffes gelösten Restvalenzbindungen zu

$$\Delta Z = \frac{1}{2} \Delta \alpha_2 + \frac{2}{3} \Delta \alpha_3 + \dots - \frac{x-1}{x} \Delta \alpha_{n_x} = \sum_{x} \frac{x-1}{x} \Delta \alpha_x.$$
 (18)

Aus  $Q_{Mn_0}-Q_{Mn_0'}$  und  $\Delta Z$  wird dann schließlich die auf die Lösung von 1 Mol, d. h.  $N_L$ -Restvalenzbindungen entfallende molare Dissoziationsarbeit  $W_{\overline{x}}$  erhalten zu

$$W_{\bar{x}} = \frac{Q_{Mn_0} - Q_{Mn'_0}}{AZ} \,. \tag{19}$$

 $W_x$  bezieht sich dabei immer auf die Lösung von  $N_L$ -Bindungen, unabhängig davon, in welchem Konzentrationsbereich die Bestimmung durchgeführt wird. Andererseits sind bei höheren Konzentrationen, wie die in Tabelle 4 für Phenol in  $CCl_4$  gegebene Zusammenstellung, die angibt, wie viele von 100 Bindungen bei verschiedenen Konzentrationen auf Übermoleküle der verschiedenen Zähligkeiten x entfallen, zeigt, die bei Verdünnung zu lösenden Bindungen bei höheren Konzentrationen in der Hauptsache an wesentlich höherzähligen Übermolekülen zu leisten als bei kleiner Konzentration. Eine Abhängigkeit der Dissoziationsarbeit  $W_x$  von der Kettenlänge des zu dissoziierenden Übermoleküls müßte also in einer Konzentrationsabhängigkeit der so bestimmten, jeweils über einen anderen Konzentrationsbereich mittelnden  $W_x$ -Werte deutlich zum Ausdruck

<sup>1)</sup> Die Tabelle ist entnommen der Untersuchung von H. Kempter und R. Mecke (Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 229).

Tabelle 3. Prozentsatz der Einermoleküle von Äthanol in verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Konzentrationen.

$100 \alpha_1$ in							
Cyclohexan	Benzol	Dioxan					
$K_{(x-1)x} = 0.055$	$K_{(x-1)x} = 0.15$	$K_{(x-1)x} = 4.5$					
(6°C)	(6° C)	(11° C)					
1		100					
95	98	100					
73	88	99.2					
26	48	95					
5	10	70					
0	0	22					
	$ \begin{vmatrix} K_{(x-1)x} = 0.055 \\ (6 ° C) \end{vmatrix} $ $ \begin{vmatrix} 95 \\ 73 \\ 26 \end{vmatrix} $	$ \begin{array}{ c c c c } \hline \text{Cyclohexan} & \text{Benzol} \\ \hline K_{(x-1)x} = 0.055 & K_{(x-1)x} = 0.15 \\ \hline (6 ^{\circ}\text{C}) & (6 ^{\circ}\text{C}) \\ \hline \hline 95 & 98 \\ 73 & 88 \\ 26 & 48 \\ 5 & 10 \\ \hline \end{array} $					

Tabelle 4. Verteilung der Restvalenzbindungen auf die Übermoleküle verschiedener Zähligkeiten bei verschiedenen Konzentrationen (für Phenol in  $CCl_4$  bei  $20^{\circ}$  C).

$x$ $n_0$	0.0375	0.075	0.12	0.3	0.75	1.2	3
2 .	85*9	76.9	62:3	46.9	27.9	17.6	10.8
3	12.7	18.1	26.2	29.6	26.4	20.7	14.8
4	1.3	3.9	8.2	14.0	18.7	18.2	15.1
5	0.1	0.6	2.3	5.8	11.8	14.2	13.7
6		0.5	0.6	2.3	6.9	10.5	11'6
7				0.9	3.8	7.3	9.5
8				0.3	2.0	5.0	7-7
9					1.1	3.3	6.0
10					0.6	2.2	4.4
>10					1.7	5'3	6.1

kommen, während bei Vorliegen des wiederholbaren Schrittes, wegeder hier zu erwartenden weitgehenden Unempfindlichkeit der Disse ziationsarbeit gegen die Kettenlänge die so bestimmte, über Über moleküle verschiedener Zähligkeit mittelnde Größe  $W_x$  unabhängi von der Konzentration  $n_0$  sein sollte.

Führen wir nun mit Hilfe der von uns ausgeführten Messunger der Mischungswärmen 1) (siehe auch Abb. 9 und 10) und der aus Mole kulargewichtsbestimmungen bzw. aus den Kempter-Meckescher Ultrarotmessungen ableitbaren Werte  $\Delta Z$  die Bestimmung der  $W_x$  Werte für das Flüssigkeitsgemisch Phenol $-CCl_4$  durch, so erhalten wir die in Tabelle 5 angegebenen Beträge. Da diese vom Konzentrationsbereich, der in Tabelle 5 durch Pfeile gekennzeichnet ist, und damit von der durch die Zähligkeit x gemessenen Kettenlänge

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) H. Pahlke, Diss., Kiel 1935. H. Frahm, Diss., Würzburg 1937. K. Merkel. Diss., Halle 1940 (erscheint in den Nova Acta Leopoldina 1940).

unabhängig sind, folgt, daß die Gleichheit der in Tabelle 1 aufgeführten  $K_{(x-1)x}$ -Werte tatsächlich ihre Ursache darin hat, daß die polare Kettenassoziation sich in wiederholbaren Schritten vollzieht.

Tabelle 5. Berechnung der Arbeit zur Lösung von 1 Mol Alkohol—Alkoholbindungen (durchgeführt an den Messungen der Mischungswärme von Phenol in  $CCl_4$  für 20° C).

$n_0$	0	0.0375	0.075	0.15	0.3	0.75	1.2.	3
$\sum \frac{x-1}{x} \alpha_x$	0	7:1	12.8	21.1	31'5	47	56.5	63.2
$Q_{Mn_0}$ (keal)	4.1	3.75	3.2	3.05	2.5	1.7	1'2	0.7ε
$W_{\hat{x}}$ (kcal) ,		_ 4.7 -	- 5 <sup>0</sup>	- 5·3 -	— 5°2 - →	— 5°4 —		

Die Untersuchung an einer größeren Anzahl von Stoffen ergibt auf Grund einer Darstellung der gemessenen Konzentrationsabhängigkeiten der Molekulargewichte M bzw. der mittleren Zähligkeiten f durch das Massenwirkungsgesetz das folgende, durch die Tabellen 1 und 6 erläuterte Bild:

Die untersuchten Stoffe scheiden sich in zwei Gruppen. Bei der ersten stehen eine oder mehrere Sorten von Übermolekülen mit den Einermolekülen im Gleichgewicht, wobei Übermoleküle ganz bestimmter Zähligkeit auswählend bevorzugt werden. So bildet t-Butanol in Cyclohexan praktisch nur Vierermoleküle (siehe Abb. 1), in Benzol Doppel- und Vierermoleküle. Die Fettsäuren bilden vorzugsweise Doppel- und Dreiermoleküle; dabei wird mit wachsender Länge des Kohlenwasserstoffrestes, wie das Abnehmen der Konstanten  $K_{12}$  und die gleichzeitige Zunahme von  $K_{13}$  zeigt, die Doppelmolekülbildung immer mehr bevorzugt, so daß schließlich von der Laurinsäure (oder schon von einem früheren Glied der Reihe an) praktisch nur noch Doppelmoleküle gebildet werden (siehe Tabelle 1). In der zweiten Gruppe stehen Übermoleküle jeder Zähligkeit mit den Einermolekülen im Gleichgewicht in der Art, daß die Konstanten  $K_{(x-1)x}$  für alle Werte von x gleich, d.h. unabhängig von der bereits erreichten Zähligkeit sind. Es ist das der oben behandelte Fall, wo die fortschreitende Kettenbildung in wiederholbaren Schritten annähernd

gleicher Wärmetönung sich vollzieht. Zu diesen Gruppen gehören die normalen aliphatischen Alkohole in Cyclohexan (als Beispiel siehe Äthanol und Hexanol in Cyclohexan in Abb. 1), Benzol und Dioxan, Phenol in  $CCl_4$ , Wasser in Dioxan (siehe Tabelle 1) und eine Reihe weiterer, in Tabelle 6 zusammengestellter Stoffe.

Tabelle 6...

Stoff	Lösungs- mittel	<i>T</i> ° C	$K_{(x-1)x}$	Nach Mes- sung von
a-Nitronaphthalin	Hexan	71	0.4	1)
a-Nitronaphthalin	$CCl_A$	76	1.1	1)
α-Nitronaphthalin	Benzol	80	4.5	1)
$\beta$ -Dinitronaphthalin .	Benzol	80	0.4	1)
Nitrobenzol	Hexan	71	0.6	1)
Nitrobenzol	Benzol	80	6	. 1)
Nitrobenzol	Dioxan	11	5.2	2)
m-Nitrophenol	Benzol	80	1.2	1)
o-Nitroanilin.	Benzol	80	2	1)
Tripropylamin	Dioxan	11	2	. 1)
Naphthalin	Hexan	71	2°5	1) .
o-Nitrobenzaldehyd	Benzol	80	3.2	1)
Diäthyläther	Dioxan	11	6	2)

Zur Entscheidung der Frage, warum ein Stoff sich in die eine oder andere Klasse einordnet und wie die Größe der Gleichgewichts konstanten von den zwischenmolekularen Kräften (Dipolmoment Polarisierbarkeit, Lösungsmittel usw.) abhängt, reicht das in Tabelle und 6 zusammengestellte Material weder an Umfang noch an Genauigkeit aus 3). Doch lassen sich bereits folgende Einzelheiten er kennen. Bei den Fettsäuren ist, da die Doppelmoleküle in der in Abb. 4 angegebenen Art und die Dreiermoleküle wohl in einer ähn lichen räumlichen Anordnung vorliegen, eine Kettenassoziation in wiederholbaren Schritt nicht möglich. Deshalb bilden sich nur un polare 4) Zweier- und bei kurzem Kohlenwasserstoffrest (wohl eben

G. Berger, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 283 und 28 (1935) 95.
 Meisen Heimer und Dorner, Liebigs Ann. Chem. 482 (1930) 130 und 523 (1936) 301.
 Präzisionsmessungen der Konzentrationsabhängigkeit von Molekulargewichten bei jeweils zwei Temperaturen werden in Fortsetzung dieser Arbeit ausgeführt. Dabei wird darauf geachtet, daß die Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln auf die gleiche Temperatur bezogen werden können.
 Das folgt aus Polarisationsmessungen. Siehe G. Briegleb, Z. physik. Chem. (B) 10 (1930) 205.

falls unpolare) Dreiermoleküle. Beim t-Butanol verhindert der der OH-Gruppe benachbarte ausgedehnte t-Butylrest offenbar die Bildung höherer und zwar, wie die Konzentrationsabhängigkeit der zugehörigen Orientierungspolarisation zeigt<sup>1</sup>), wohl hauptsächlich höherer polarer Übermoleküle, die gerade bei den normalen Alkoholen nach Ausweis wiederum der Polarisationskurve gegenüber den unpolaren bei höherer Zähligkeit bevorzugt sind 1). Daß eine räumliche Abschließung, wie sie bei der in Abb. 4 skizzierten Doppelcarboxylgruppe vorliegt, die auf dem wiederholbaren Schritt beruhende Kettenassoziation verhindert, bestätigt schließlich der Befund, daß dieser sehr wohl beim m-Nitrophenol besteht  $(K_{(x-1)x}$  in Benzol =1'2), nicht aber, wie das Scheitern des Versuches, die von Berger<sup>2</sup>) gemessene Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte im gleichen Lösungsmittel auf diese Weise darzustellen, zeigt, beim o-Nitrophenol, das — wie eine Modellbetrachtung unmittelbar deutlich macht — durch paarweise Restvalenzverknüpfung zwischen je einer Nitro- und OH-Gruppe einen der Doppelcarboxylgruppe ähnlichen Ring bilden kann. Schließlich mag noch hervorgehoben werden, daß das Bestehen polarer Gruppen für die Möglichkeit des wiederholbaren Schrittes entscheidend zu sein scheint, was daraus hervorgeht, daß von den in Hexan oder Benzol gelösten unpolaren Stoffen Naphthalin, Phenanthren, Stilben und Dekalin, für welche Molekulargewichtsbestimmungen vorliegen<sup>2</sup>), nur das Naphthalin Kettenassoziation zu zeigen scheint.

Was Art und Länge des unpolaren Restes für die Übermolekülbildung bedeuten, kann, da die verfügbaren Messungen bei zum Teil recht verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, wegen der großen Temperaturempfindlichkeit der Konstanten noch nicht abschließend behandelt werden. Deutlich tritt bisher nur hervor, daß in der Reihe der homologen Alkohole die Konstanten mit wachsender Länge des unpolaren Molekülteiles ansteigen, d. h. der Grad der Übermolekülbildung in eben dieser Reihe — wiederum in Übereinstimmung mit Polarisationsmessungen und Messungen der Mischungswärmen, abnimmt 4). In der Reihe der homologen Fettsäuren nimmt in den

Siehe K. L. Wolf und O. Fuchs, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6 I B. Leipzig 1935. S. 432. K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.
 G. Berger, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 283 und 28 (1935) 95.
 Siehe S. 299, Anm. 2.
 K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.

ersten Gliedern zwar der Grad der Doppelmolekülbildung noch zu; doch geschieht das hier auf Kosten der Dreiermolekülbildung. Ein genaueres Bild wird hier erst zu gewinnen sein, wenn ein lückenloser Anschluß an die Messungen an höheren Fettsäuren bei der gleichen Temperatur vorliegt.

Bezüglich des Einflusses des Lösungsmittels auf die Größe der Gleichgewichtskonstante wird unmittelbar das gleiche Resultat erhalten, das bereits mittelbar aus den Messungen der Molekulargewichte, der Orientierungspolarisation und der beim Lösen auftretenden Volumänderungen abgelesen werden kann<sup>1</sup>). Die Konstanten nehmen im allgemeinen vom Cyclohexan über Benzol zum Dioxan zu, der Grad der Übermolekülbildung also in dieser Reihenfolge ab, so daß z.B. in Dioxan zwar Wasser noch verhältnismäßig stark  $(K_{(x-1)x}=1.8)$ , Äthanol dagegen nur noch sehr wenig  $(K_{(x-1)x}=4.5)$  assoziiert erscheint. Die Abnahme der Übermolekülbildung beim Übergang von Cyclohexan zu Benzol als Lösungsmittel zeigt an einem Beispiel Abb. 1; wie stark die Übermolekülbildung im genannten Sinne vom Lösungsmittel abhängt, zeigt weiter an einigen Beispielen die Tabelle 3, in welcher angegeben ist, wieviel Einermoleküle bei gleichen Konzentrationen in den verschiedenen Lösungsmitteln noch vorhanden sind. Wie der Lösungsmitteleinfluß dort, wo - wie beim t-Butanol, dem i-Butanol oder den Fettsäuren — bestimmte Übermolekülarten bevorzugt gebildet werden, im einzelnen sich auswirkt, ist aus dem vorliegenden Meßmaterial noch nicht hinreichend zu erkennen.

II.

Die makroskopischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Lösungen können auf dieser Grundlage quantitativ erfaßt werden. Wir zeigen das etwas eingehender am Beispiel der Gefrierpunktserniedrigung, der Mischungswärmen und der Dichten.

Mit dem Massenwirkungsgesetz ist die Möglichkeit gegeben, die Zusammensetzung von Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemischen und Lösungen aus Übermolekülen verschiedener Zähligkeit zu ermitteln und zwar auf experimentell voneinander unabhängigen Wegen. Übermoleküle werden von den Molekülen assoziierender Stoffe gebildet, da diese im nichtassoziierten Zustand als unabgesättigt, also als Restvalenzradikale aufzufassen sind. Die Mischungen der meisten Stoffe und unter ihnen insbesondere die Mischungen assoziierender

mit weniger stark assoziierenden Stoffen zeigen in ihren Eigenschaften  $E_{AB}$  Abweichungen von den Eigenschaften, die sich nach der einfachen Mischungsregel  $E_{AB} = c_A E_A + c_B E_B \tag{20a}$ 

aus den Eigenschaften  $E_A$  und  $E_B$  der Mischungspartner ergeben sollten. Dagegen ist eine entsprechende Mischungsregel erfüllt, wenn man in Mischungen assoziierender Stoffe mit nichtassoziierenden deren Zusammensetzung aus Übermolekülen berücksichtigt. Eine scheinbare Zweistoffmischung erscheint dann als Vielstoffmischung, deren Mischungsregel lautet

$$E_{AB} = (c_{A_1} E_{A_1} + c_{A_2} E_{A_2} + c_{A_3} E_{A_3} + \dots) + c_B E_B,$$
 (20b)

worin  $c_{A_1}$  und  $E_{A_1}$  usw. die Molenbrüche bzw. Eigenschaften der Übermolekülkomponenten darstellen. Ein scheinbar "nicht ideales" Verhalten einer solchen scheinbar binären Flüssigkeitsmischung wird dann wieder als ein "ideales" einer Vielstoffmischung erkannt. So ergeben z. B. Molekulargewichtsbestimmungen assoziierender Stoffe nicht die mit der Konzentration ansteigenden Molekulargewichte, die man erhält, wenn man die Schmelzpunktserniedrigung bzw. Siederpunktserhöhung  $\Delta T$  als durch die Molzahl  $n_0$  verursacht ansieht, sondern die durch die eigentliche molare Konzentration n an Molekülen und Übermolekülen bestimmten Molzahlen, da nicht die Konzentration  $n_0 = G/M_1$ , sondern die Konzentration  $n = G/fM_1$  für die Schmelzpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung maßgebend ist.

Mischt man zwei Flüssigkeiten, so tritt eine Wärmetönung auf. Bei den bisher in unserem Institut untersuchten Mischungen von Dipolstoffen mit dipollosen Lösungsmitteln ergibt sich eine zumeist negative Mischungswärme, die in der aus den Abb. 9 bis 11 ersichtlichen typischen Weise von der Konzentration abhängt, wenn man die Mischungswärmen  $Q_M$  pro Grammol des gelösten Stoffes gegen die Konzentration aufträgt. Je verdünnter die Lösung ist, die man herstellt, desto negativer ist die Mischungswärme, offenbar — worauf früher bereits hingewiesen wurde — infolge der in verdünnteren Lösungen weitergehenden wärmeaufnehmenden Entassoziation. Es wird also die Mischungswärme  $Q_M$ , die man erhält, wenn man 1 Mol des reinen Stoffes ausschließlich zu Übermolekülen der Zähligkeit x auflöst, von x abhängen. Geht also ein chemisch einheitlicher Stoff beim Mischen in eine Mischung von Übermolekülen verschiedener

Zähligkeit über, in welcher die Konzentration an Übermolekülen durch die  $\alpha_x$  gegeben sind, so ist

$$Q_M = Q_{M_1}\alpha_1 + Q_{M_2}\alpha_2 + Q_{M_3}\alpha_3 + \cdots, \tag{21}$$

wobei die  $\alpha_x$  durch die aus (3) und (3c) folgende Gleichung

$$\alpha_x = x \cdot \frac{n_1^x / K_{1:x}}{n_x} \tag{22}$$

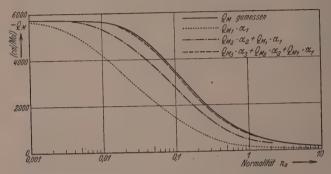


Abb. 10. Molare Mischungswärme von Äthanol in Cyclohexan (20° C).

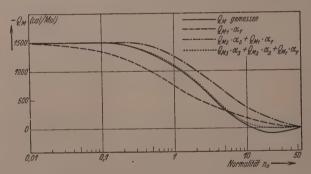


Abb. 11. Molare Mischungswärme von Wasser in Dioxan (20° C).

bestimmt sind. Wenn nun ein chemisch einheitlicher Stoff beim Mischen in eine solche (kleine) Konzentration übergeführt wird, bei der  $\alpha_1 \simeq 1$  ist, so ist  $Q_M = Q_{M_1}$ . Berechnet man jetzt für die höheren Konzentrationen die jeweiligen in (21) eingehenden Anteile  $\alpha_1 Q_{M_1}$  zu den Mischungswärmen, so erhält man (siehe Abb. 9 bis 11) Kurven, die bereits mindestens 60% der beobachteten Mischungswärme  $Q_M$  ergeben. Bei einer Konzentration, bei der neben Einermolekülen fast

ausschließlich Doppelmoleküle vorliegen, ist die Differenz  $Q_M-\alpha_1Q_{M_1}$ gleich  $\alpha_2Q_{M_2}$ , also  $Q_M-\alpha_1Q_{M_1}$ 

 $Q_{M_2} = rac{Q_M - lpha_1 Q_{M_1}}{lpha_2}$  .

Daraus ist es möglich, bei allen höheren Konzentrationen zu dem Betrage  $\alpha_1Q_{M_1}$  den Betrag  $\alpha_2Q_{M_2}$  hinzuzufügen. Bei Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff ergibt sich, wie Abb. 9 zeigt, dann schon über einen Konzentrationsbereich von vier Größenordnungen die gemessene  $Q_M$ -Kurve. Daraus ist zu schließen, daß alle  $Q_M$  für x>2 ungefähr gleich Null sind.

Die entsprechenden Überlegungen sind für Äthanol Cyclohexan und Wasser Dioxan in Abb. 10 bzw. Abb. 11 durchgeführt. Beim Gemisch Wasser Dioxan erweist sich  $Q_{M_3}$  bereits als positiv 1). Als Ergebnisse dieser Überlegungen wurden die in Tabelle 7 angegebenen  $Q_{M_2}$  erhalten.

Tabelle 7.

$Q_{M_{_{\mathcal{Z}}}}$ (keal/Mol)	${\rm Phenol}\mid CCl_4$	Stoffpaar Äthanol Cyclohexan	Wasser Dioxan
$Q_{M_1} \ Q_{M_2} \ Q_{M_3}$	- 4°0	- 5*7	1°5
	- 1°75	- 5*7	1°6
	0	- 3*9	+- 1°6

Die gleiche Betrachtung wie für die Mischungswärme kann für die Raumbeanspruchung durchgeführt werden. Bei der Mischung zweier Stoffe besteht, vor allem wieder bei Mischungen, deren einer Partner Übermoleküle bildet, eine Abweichung in der Dichte und damit im Molvolumen der Mischung von dem durch die einfache Mischungsregel  $V_{Max} = c_A V_{Ma} + c_B V_{Max} \tag{23 a}$ 

gegebenen Molvolumen. Es ist dabei nicht möglich, ohne besondere Annahmen genau den auf jede der beiden Komponenten entfallenden

Anteil an der Abweichung

$$\Delta V = V_{M_{AB \text{ ber.}}} - V_{M_{AB \text{ gem.}}}$$

festzulegen, da immer die Mischung als Ganzes eine Volumkontraktion oder Volumdilatation erfährt 2). Formal ist es gerechtfertigt, entweder

<sup>1)</sup> Wegen Einzelheiten dieser Betrachtung siehe die Diss. von K. MERKEL.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Auch das von ULICH (Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Dresden 1938, S. 60f.) angegebene "Tangentenverfahren" enthält bestimmte Voraussetzungen, die seine Verwendung in der angegebenen Form bedenklich erscheinen lassen.

 $V_{M_A}$  oder  $V_{M_B}$  über den gesamten Konzentrationsbereich konstant zu setzen und somit alle Abweichungen dem anderen Partner zuzuschieben, da alle Volumänderungen der Mischung durch die Gegenwart des anderen Partners verursacht werden. Bildet der Partner A mit seinesgleichen Übermoleküle, während B weder mit seinesgleichen noch mit A definierte Übermoleküle bilden soll, so wird man dabei, wenn man  $V_{M_B}$  konstant hält, den tatsächlichen Verhältnissen verhältnismäßig nahe kommen. Bildet auch B Übermoleküle (mit seinesgleichen oder mit A), so bedeutet Konstantsetzen von  $V_{M_B}$  lediglich, daß man mit scheinbaren Molvolumina  $V_{M_A}$  u. dgl. operiert, ohne daß diese ohne weiteres eine Aussage über Stoff A zulassen. Auf jeden Fall aber wird man die Mischungsregel gemäß dem eingangs dieses Abschnittes Gesagten erweitern müssen zu der (20b) entsprechenden Gleichung  $V_{M_{AB}} = [c_1 V_{M_A} + c_2 V_{M_A} + \cdots] + c_B V_{M_B}. \tag{23b}$ 

Der erstgenannte Fall nun, in dem die Zerlegung wirkliche Auskunft über das Verhalten des assoziierenden Partners gibt, konnte bisher¹) nur für  $V_{MA_1}$  betrachtet werden²). Die Gleichung (23b) in Verbindung mit dem Massenwirkungsgesetz gibt jetzt die Handhabe, die Volumverhältnisse vollständiger zu erfassen: Ähnlich wie die auf 1 Mol des assoziierenden Stoffes bezogenen Mischungswärmen  $Q_M$  ergibt sich der auf 1 Mol des assoziierenden Stoffes treffende Volumanteil zu

$$V_{MA} = \alpha_1 V_{MA_1} + \frac{1}{2} \alpha_2 V_{MA_2} + \frac{1}{3} \alpha_3 V_{MA_3} - \cdots$$
 (24)

Sei nun die Raumbeanspruchung eines Mols Einermoleküle  $V_{MA_i}$ , so ist die Raumbeanspruchung eines Mols Doppelmoleküle

$$V_{MA_{2}} = 2V_{MA_{1}} - 2\omega, \qquad (25)$$

wenn  $\omega$  den auf 1 Mol Einermoleküle treffenden, durch die Doppelmolekülbildung bedingten Volumschwund bedeutet. Setzt man diesen als unabhängig von der Größe des Übermoleküls, so sollte allgemein

$$V_{MA} = x(V_{MA}, -\omega)$$

sein. Dann ist

$$V_{M_A} = \alpha_1 V_{M_{A_1}} + \alpha_2 (V_{M_{A_1}} - \omega) + \alpha_3 (V_{M_{A_1}} - \omega) + \cdots$$
  
=  $\alpha_1 V_{M_{A_1}} + (\alpha_2 + \alpha_3 + \cdots) (V_{M_{A_1}} - \omega)$ 

oder, da nach (3d)  $\Sigma \alpha_x = 1$  ist,

$$V_{MA} = \alpha_1 V_{MA_1} + (1 - \alpha_1)(V_{MA_1} - \omega) = V_{MA_1} - \omega(1 - \alpha_1).$$
 (26)

 $^1)$  H. Harms. Diss., Würzburg 1937.  $^2)$   $V_{MA_1}$  wurde bisher, da es bei Lösungen sehr kleiner Konzentration beobachtet wird, von uns als  $_0V_{MA}$  bezeichnet.

Beim Vorliegen des wiederholbaren Schrittes vereinfacht sich (26) nach (12b) schließlich zu

$$V_{MA} = V_{MA_1} - \omega \left( 1 - \frac{1}{f^2} \right). \tag{27}$$

Eine Anwendung dieser Beziehung auf die Erfahrung soll erst vorgenommen werden, wenn im Gang befindliche genaueste Dichtemessungen abgeschlossen sind 1).

#### III.

Mit der in Teil II durchgeführten Betrachtung ist aber noch keineswegs alles geschehen, da Übermoleküle bei gleicher Zähligkeit noch der Art nach verschieden sein können ("Übermolekülisomerie")²). Als Beispiel sei auf die Erscheinung der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation hingewiesen, aus der folgt, daß z. B. Doppel- und Dreiermoleküle sowohl in polarer wie in unpolarer Form (siehe Abb. 5 und 7) bestehen. Die in Tabelle 2 bis 4 durchgeführte quantitative Analyse des Übermolekülgemisches bedarf also, wenn eine vollständige molekulare Beschreibung der Flüssigkeiten erreicht werden soll, noch der diesbezüglichen qualitativen Ergänzung. Die Durchführung dieser Aufgabe, für die bereits die Grundlagen bereitet sind³), wird in einer besonderen Untersuchung erfolgen. Der Übermolekülisomerie dürfte insbesondere für Fragen der homogenen Katalyse und der Löslichkeit entscheidende Bedeutung zukommen⁴).

Auf der so skizzierten Grundlage sollte es möglich sein, mit der Beschreibung des molekularen Geschehens in Flüssigkeiten Ernst zu machen. Insbesondere wird es notwendig sein, Erscheinungen wie die Schmelzpunkte, Siedepunkte, Größe der Dampfdrucke von chemisch einheitlichen Stoffen und Mischungen, Mischungslücken, Farbe, innere Reibung, Oberflächenspannung, Wärmeleitvermögen von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen u. a. auf die Eigenschaften der Moleküle und Übermoleküle zurückzuführen. Begrenzend ist dabei

Siehe H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 82.
 Dieser Übermolekülisomerie entspricht intramolekular die Rotationsisomerie. Siehe hierzu H. Dunken und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 38 (1938) 441.
 K. L. Wolf und O. Fuchs, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 6 IB. Leipzig 1935 und K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237; dort auch weitere Literatur.
 H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 218.

folgendes zu beachten: Das Massenwirkungsgesetz kann auf die Übermolekülbildung nur solange angewandt werden, wie die Lebensdauer der Übermoleküle so groß ist, daß das einzelne Übermolekül im allgemeinen eine Lebensdauer hat, die groß ist gegenüber der Zeit zwischen zwei thermischen Stößen. Das bedeutet, daß es immer dann anwendbar sein wird, wenn die Dissoziationsenergie  $W_x \gg kT$ . Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Übermolekülbildung ("stöchiometrischer Assoziation") und "Rotationsbehinderung", der für manche Betrachtung zweckmäßig erscheint¹), dürfte indes nicht bestehen ²).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung der Mittel zum Bau des Calorimeters, für die Bereitstellung von Galvanometern u. dgl.

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

<sup>1)</sup> Siehe K. L. Wolf und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 359.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu H. Dunken, H. Klapproth und K. L. Wolf, Kolloid-Z. 1940.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

### Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. III<sup>1</sup>).

Die Besprechung der Dampfdruckkurven ausgewählter binärer Systeme in Zusammenhang mit den bei der Vermischung eintretenden Volumenänderungen und Mischungswärmen.

Von

#### Karl Fredenhagen und Ellen Tramitz.

(Mit 22 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 3. 40.)

Der Schwerpunkt der nachstehenden Arbeit liegt in der Besprechung der Systeme: Äthylenchlorid –Benzol, Aceton Chloroform. Äthyläther -Chloroform. Wasser – Ammoniak, Wasser – Flußsäure. Wasser – Salzsäure, Wasser – Blausäure. Wasser – Schwefeldioxyd, Methylalkohol – Cyclohexan. Äthylalkohol – Cyclohexan und dem Nachweis, daß der Verlauf der Dampfdruckkurven in allen Fällen auf gegenseitige Verdünnung, den Eintritt chemischer Bindungen zwischen den Komponenten und auf Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte zurückgeführt werden kann. Im allgemeinen wird eine Überlagerung aller drei Momente stattfinden, während in den vorstehend ausgewählten Beispielen jeweils eins dieser Momente die entscheidende Rolle spielt, dem gegenüber die anderen zurücktreten.

Da aber die in den vorstehenden Arbeiten<sup>2</sup>) gegebenen Grundlagen dieses neuen Aufbaus einer Theorie der Lösungen noch umstritten werden und unter anderem H. Frahm<sup>3</sup>) die Ansicht vertritt, daß die Dampfdruckerniedrigungen ohne den Eintritt arbeitsleistender Vorgänge allein durch den thermischen Energieaustausch der miteinander vermischten Moleküle verursacht seien, auch von den Herren Bodenstein, Bonhoeffer und Joos Einwände gegen meine Anschauungen erhoben wurden, erschien es notwendig, unter speziellem Eingehen auf die erhobenen Bedenken die Grundlagen des neuen Aufbaues der Theorie der Lösungen in ausführlicherer Weise zur Darstellung zu bringen, als es bisher geschehen ist.

Besonderer Nachdruck wird ferner auf die Diskussion der Planckschen Gedankengänge gelegt, durch die begründet wird, daß die thermodynamisch abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten in gleicher Weise für gasförmige, flüssige und feste Lösungen Gültigkeit besitzen.

Durch Bezugnahme aller Vermischungsvorgänge auf konstanten äußeren Druck konnten die nötigen Berechnungen wesentlich einfacher und durchsichtiger gestaltet werden.

Aufgenommen von K. L. Wolf.
 K. Fredenhagen, Z. physik. Chem.
 40 (1938) 51 und K. Fredenhagen und W. Schulze, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 439, weitere Literaturangaben siehe dortselbst.
 H. Frahm, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 399.

Nach den Grundsätzen der Thermodynamik kann bei der Vermischung zweier Stoffe A und B nur dann eine stabile und homogene Lösung entstehen, wenn der Vermischungsvorgang mit einer Abnahme der freien Energien der Komponenten und damit ihrer Dampfdrucke verbunden ist. Erfolgt bei der Vermischung keine Abnahme der Dampfdrucke, so bleiben die Komponenten als getrennte Phasen nebeneinander bestehen. Wenn eine Dampfdruckabnahme nur bis zu bestimmten Mischungsverhältnissen erfolgt, so entstehen Mischungslücken. Trägt man in üblicher Weise die Dampfdrucke als Ordinaten, die Molenbrüche  $n_A$  und  $n_B$  entgegengesetzt als Abszissen auf, so müssen die Dampfdrucke beider Komponenten von ihren den reinen Stoffen zukommenden po-Werten ab, mit ihren Molenbrüchen abnehmen. Für n=0 werden die Werte p=0 erreicht. Ein Anstieg der Dampfdrucke mit abnehmendem Molenbruch ist nicht möglich. Das Auftreten einer waagerechten Tangente bedeutet den Beginn einer Mischungslücke. Bei Gemischen idealer Gase ist die Abnahme der freien Energien der Komponenten durch die Gleichung:

$$F_{\scriptscriptstyle 1} - F_{\scriptscriptstyle 0} = RT \ln \frac{p_{\scriptscriptstyle 1}}{p_{\scriptscriptstyle 0}}$$

gegeben.

Die Auffassung, daß die "bloße Gegenwart" eines zweiten Stoffes eine Dampfdruckerniedrigung hervorrufen könne, ist also nicht richtig. Erniedrigungen der  $p^0$ -Werte können vielmehr nur eintreten, wenn bei der Vermischung Vorgänge erfolgen, welche eine Abnahme der freien Energien der Komponenten bewirken; oder anders ausgedrückt, wenn die Vermischung oder die Entmischung nur unter Arbeitsleistung oder Arbeitsaufwand möglich ist. Wenn wir nach der Ursache der Erniedrigung der  $p^0$ -Werte fragen, haben wir somit nach solchen Vorgängen zu suchen, welche eine Abnahme der freien Energie des Systems bewirken. Als solche kommen in Frage:

- 1. Volumänderungen (gegenseitige Verdünnung).
- 2. Bildung von chemischen Verbindungen zwischen den Komponenten.
  - 3. Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte.

Die Aufgabe einer Theorie der Lösungen besteht also in der Untersuchung der Vorgänge, welche bei der Vermischung zweier getrennter Stoffe die freien Energien beider Komponenten und damit ihre  $p^0$ -Werte beeinflussen.

Im Gegensatz hierzu behauptet H. Frahm¹), daß die Dampfdruckerniedrigungen durch den bloßen thermischen Energieaustausch zwischen gelösten und lösenden Molekülen bedingt seien. H. Frahm versucht dies durch folgende Ausführungen zu beweisen: Aus einem Lösungsmittel A können nur diejenigen Moleküle einen Beitrag zum Dampfdruck liefern, die befähigt sind, die Verdampfungsenergie  $E_0$  zu überwinden. Er bezeichnet die Anzahl der Moleküle pro Quadratzentimeter mit  $N_{0(A)}$ , das Molekulargewicht des Lösungsmittels mit  $M_{0(A)}$  und erhält nach dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungssatz für die Anzahl  $\dot{N}_{0(A)}$ , der in der Zeiteinheit verdampfenden Moleküle, d. h. für die Zahl derjenigen Moleküle, deren Energie  $E > E_0$  ist, die Gleichung:

$$\dot{N}_{0(A)} = N_{0(A)} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi \cdot M_{0(A)}}} \cdot e^{-E_0/RT}.$$
 (1)

Diese Gleichung gilt für das reine Lösungsmittel A. H. Frahm geht dann zur Betrachtung einer Lösung über, die aus  $n_1$ -Molekülen Aund n2-Molen B besteht und von der vorausgesetzt wird, daß sich die Energie und das Volumen der Lösung additiv aus den Volumina und Energien der Komponenten zusammensetzen. Er fährt dann wörtlich fort: "Unter dieser Voraussetzung ist die einem Lösungsmittelmolekül zur Verfügung stehende Fläche N<sub>0</sub> und die Energiegrenze  $E_0$  unverändert geblieben, so daß allein durch die Verdünnung des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff keine Verminderung der in der Zeiteinheit verdampfenden Moleküle eintritt". Diese Folgerung ist offensichtlich unrichtig. Das Volumen der Lösung ist nach Frahms Voraussetzung gleich der Summe der Volumina der Komponenten. Den in der Lösung vorhandenen Molekülen des Lösungsmittels steht also in der Lösung ein größerer Raum zur Verfügung als in dem reinen Lösungsmittel. Infolgedessen ist es selbstverständlich, daß die von Frahm mit  $N_{0(A)}$  bezeichnete Anzahl pro Quadratzentimeter ebenfalls eine Verminderung erleidet, und daß damit der Dampfdruck des Lösungsmittels in dem gleichen Verhältnis abnehmen muß, in dem die Anzahl der Lösungsmittelmoleküle in der Volumeneinheit infolge der Verdünnung verringert wird. In dieser Weise hat man bisher im Falle der von Frahm angenommenen Volumen- und Energieadditivität das Zustandekommen der Dampfdruckerniedrigungen zu erklären versucht, und es erscheint offensichtlich. daß Herrn Frahm hier ein Überlegungsfehler unterlaufen ist.

<sup>1)</sup> H. FRAHM, a. a. O., S. 403.

Wir wollen jedoch sehen, auf welchem anderen Wege Herr Frahm zu einer Erklärung der Dampfdruckerniedrigung kommt. Da nach seiner vorstehend in Anführungsstrichen wiedergegebenen Ansicht die in der Lösung mit  $N_{0(.1)}$  bezeichnete Anzahl der Moleküle pro Quadratzentimeter unverändert bleiben soll, so muß er für die Dampfdruckerniedrigung eine andere Ursache finden. Er sieht diese darin, daß in der Lösung nicht mehr wie in dem reinen Lösungsmittel die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung, sondern eine andere herrschen soll, infolge derer die Häufigkeit der Moleküle, deren Energie  $E > E_0$  ist, um einen entsprechenden Betrag verringert wird, und zwar gerade um einen solchen Betrag, daß die Dampfdruckerniedrigungen dem Raoultschen Gesetz gehorchen.

Wenn Herr Frahm diesen Gedanken durchgeführt hätte, dann hätte er in die für  $\dot{N}_{0}'(A)$  nachstehend wiedergegebene Gleichung (2) an Stelle der Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsfunktion eine andere einführen müssen. Statt dessen läßt er aber die die Verteilung bestimmende Exponentialfunktion unverändert und gelangt zu einer Verringerung der Zahl der den Dampfdruck bestimmenden Moleküle  $\dot{N}_{0}'(A)$  vielmehr auf dem Wege, daß er die Zahl der Lösungsmittelmoleküle pro Quadratzentimeter um  $N_0 \cdot n_2/n_1 + n_2$  vermindert.

$$\dot{N}'_{0(A)} = N_0 \left( 1 - \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_0}} \cdot e^{-E_0/RT}.$$
 (2)

Da, wie schon betont, die Exponentialfunktion in den Ansätzen (1) und (2) die gleiche ist, so besagt Gleichung (2), welche er für die Anzahl  $\dot{N}'_{o(A)}$  der aus der Lösung verdampfenden Moleküle entwickelt, daß die Dampfdruckerniedrigung nicht, wie Herr Frahm angibt, auf einer Änderung der Energieverteilung, sondern auf einer Verringerung der Zahl der Moleküle pro Quadratzentimenter beruht, wie man es bisher auch allgemein annahm¹).

<sup>1)</sup> Herr Frahm befaßt sich in der erwähnten Arbeit weiter mit dem Einfluß von äußerem Druck oder Zug auf den Dampfdruck einer flüssigen Phase, durch den eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung bewirkt wird. Man hat diesen Einfluß bisher dadurch erklärt, daß durch Druck die Zahl der Stöße der Moleküle auf die Oberfläche vergrößert, durch Zug jedoch verkleinert wird, und daß diesem Einfluß gegenüber eine gleichzeitig eintretende geringe Vergrößerung der Verdampfungswärme durch Druck bzw. Verkleinerung durch Zug zu vernachlässigen ist. Siehe die Darstellungen z. B. K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Bd. I, 1928, S. 574 und 880 sowie Callendar. Z. physik. Chem. 63 (1908) 645 und K. Fredenhagen, Physik, Z. 39 (1938) 321. Ohne auf diese Theorie einzugehen,

Diese Ausführungen von Herrn Frahm, die es wiederum versuchen, Dampfdruckerniedrigungen allein auf Kosten der Wärmebewegung der Moleküle zu erklären, lassen es mir zur Vermeidung weiterer Mißverständnisse geboten erscheinen, in ausführlicherer Weise als es bisher geschehen ist, den Satz zu begründen, daß die bloße Gegenwart eines zweiten Stoffes und damit natürlich auch ein bloßer thermischer Energieaustausch niemals eine Dampfdruckerniedrigung bewirken kann.

#### Bezeichnungen.

In unseren Gleichungen, Tabellen und Zeichnungen werden wir folgende Bezeichnungen gebrauchen:

 $n_1$  und  $n_2$  = Molzahlen der Stoffe A und B.

 $n_A$  und  $n_B$ . = Molenbrüche der Stoffe A und B.

 $v_A^{0}$  und  $v_B^{0}$  = Molvolumina der Stoffe A und B.

 $u_A^0$  und  $u_B^0 =$ Molenergien der Stoffe A und B.

 $U_{\mathrm{Ls}} = \mathrm{Energie} \ \mathrm{der} \ \mathrm{L\ddot{o}sung}.$ 

 $\overline{V_{
m Ls}}$  = Volumen der Lösung.

 $p_A^0$  = Sättigungsdruck des Stoffes A in mm.

 $p_B^0$  = Sättigungsdruck des Stoffes B in mm.

 $p_A$  = Teildruck des Stoffes A in mm.

 $p_B = \text{Teildruck des Stoffes } B \text{ in mm.}$ 

 $t^{\circ}$  = Temperatur in Grad C.

 $Q_{M}$  = Mischungswärme pro Mol Gemisch in cal.

 $Q_{M(A)} = {
m Mischungswärme}$  pro Mol A in cal.

 $Q_{M(B)} = M$ ischungswärme pro Mol B in cal.

Q = Wärmetönung pro Mol in cal.

versucht H. Frahm den Einfluß von Druck oder Zug durch die der bisherigen entgegengesetzte Annahme zu erklären, daß durch Druck die Verdampfungswärme verkleinert, durch Zug aber vergrößert wird. Da die Verdampfungswärmen ihre Ursache in den van der Waalsschen Kohäsionskräften haben, welche den gegenseitigen Abstand der Moleküle zu verkleinern suchen, und da äußerer Druck ebenfalls in Richtung einer Verkleinerung der gegenseitigen Molekülabstände wirkt, sollte man annehmen, daß äußerer Druck die Verdampfungswärme nur vergrößern, niemals aber verkleinern kann, während negativer Druck natürlich im entgegengesetzten Sinn wirken müßte. Herr Frahm gibt keinerlei Begründung, weswegen er zu der entgegengesetzten Ansicht kommt, und da er ebensowenig nachzuweisen versucht, daß durch Druck tatsächlich eine Verkleinerung der Verdampfungswärme erfolgt, so können wir annehmen, daß es sich hierbei ebenfalls um einen Überlegungsfehler handelt.

Ableitung der Bedingungen, unter denen bei der Vermischung zweier Stoffe keine Änderungen der p-Werte eintreten.

Wir halten uns im folgenden an Darlegungen von M. Planck in seinen Vorlesungen über Thermodynamik 1). In zwei gleichen Räumen I und II (Abb. 1) befinden sich  $n_1$  Mole des idealen Gases A bzw.  $n_2$  Mole des idealen Gases B von beliebigen und voneinander beliebig verschiedenen Partialdrucken  $p_1$  bzw.  $p_2$ . Jeder der beiden Räume habe eine halbdurchlässige Wand  $W_1$  für das Gas A.  $W_2$  für das Gas B. Mit Hilfe dieser Wände und einem System von Stempeln kann man die beiden Räume ineinander schieben und so das Gas B völlig in den Raum des Gases A hineinbringen (bzw. Gas A in den

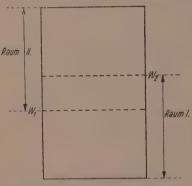


Abb. 1. Planckscher Vermischungsvorgang, bei dem jedes Gas sein Ausgangsvolumen behält.

Raum des Gases B). In der Abb. 1 ist einer der Zwischenzustände dargestellt, in dem die Räume I und II nur zum Teil ineinander hineingeschoben sind. Bei dieser Art der Vermischung zeigt sich, daß der entstehende Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  ist, welche bei dem Vermischungsvorgang selbst keine Änderungen erleiden. Der Vorgang der Vermischung erfolgt ohne jeden Aufwand von Arbeit, da jedes Gas sein eigenes Volumen und seinen eigenen Partialdruck

beibehält. Der Vermischungsvorgang erfolgt demnach auch ohne Änderung der freien Energie, d. h. ohne Zunahme der Entropie des Systems. Mit anderen Worten bedeutet dies, daß die bloße Gegenwart eines zweiten Gases die freie Energie und damit den Partialdruck des ersten nicht verändert.

Kinetisch betrachtet ist dies Ergebnis dadurch begründet, daß der thermische Energieinhalt eines Gases ebenso wie die Verteilung der kinetischen Energie auf die einzelnen Moleküle durch die bloße Gegenwart eines zweiten Gases nicht beeinflußt wird. Bei diesem Vermischungsvorgang erfolgt keine gegenseitige Verdünnung der beiden Gase, sondern jedes Gas behält pro Volumeinheit die vor

<sup>1)</sup> M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik (1930) 214f.

der Vermischung vorhandene Anzahl von Molekülen und die Vermischung erfolgt darum auch ohne Änderung der Partialdrucke.

Die thermodynamische Formulierung dieses Vermischungsvorganges führt für Volumen und Energie der Lösung zu folgenden Gleichungen:

 $V_{\rm Ls} = n_1 v_{A_{p_1}} = n_2 v_{B_{p_2}},$  (1a)

$$U_{1s} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0. \tag{1b}$$

Hierin bedeuten:  $v_{A_{p_1}}$  und  $v_{B_{p_2}}$  die Volumina, welche von einem Mol des Gases A bzw. B bei den Drucken  $p_1$  bzw.  $p_2$  eingenommen werden. In der Gleichung (1b) treten die Indices  $p_1$  und  $p_2$  nicht auf, weil die Energie idealer Gase vom Volumen und damit vom Partialdruck unabhängig ist.

Auf flüssige Phasen läßt sich dieser Vermischungsvorgang nicht übertragen, weil es wegen der Raumerfüllung flüssiger Stoffe nicht möglich ist, in den von einer Flüssigkeit eingenommenen Raum eine zweite hineinzubringen ohne hierdurch zugleich auch direkte Veränderungen des ersten Stoffes zu bewirken. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß es keine flüssigen Lösungen gibt, welche den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels besitzen. Es sei zudem bemerkt, daß die unter den oben besprochenen Vermischungsbedingungen hergestellten Lösungen zweier Gase nur unter der Bedingung beständig sind, daß die Wandungen des Raumes, in dem sich das Gas A befindet, dem erhöhten Druck  $p_1 + p_2$  standhalten. Ist dies nicht der Fall, so erfolgt mit der eintretenden Volumenvergrößerung eine gegenseitige Verdünnung und damit eine Partialdruckabnahme beider Gase.

#### Der vorstehende Vermischungsvorgang und die VAN'T Hoffsche Überdrucktheorie.

Bei seinem Versuch, bei Gasen ein Analogon zum osmotischen Druck zu schaffen, bediente sich van 't Hoff des vorstehend beschriebenen Vermischungsvorganges und identifizierte den von dem zweiten Gas hervorgerufenen Überdruck mit dem osmotischen Druck, und gelangte so zu der nach ihm benannten Überdrucktheorie<sup>1</sup>). In vorhergehenden Arbeiten habe ich darauf hingewiesen, daß van 't Hoff hier ein Irrtum unterlaufen ist. Zu dem gesuchten Analogon kommt man nur, wenn man die Vermischung nach einem der nachstehend beschriebenen Vermischungsvorgänge erfolgen läßt, bei denen die

<sup>1)</sup> J. H. van 'T Hoff, Z. physik. Chem. 5 (1890) 174.

Vermischung mit einer Verminderung der Volumkonzentration des Lösungsmittels, d. h. mit der Entstehung eines Unterdruckes verbunden ist. Ich habe deshalb der VAN 'T Hoffschen Überdrucktheorie die Unterdrucktheorie des osmotischen Druckes gegenübergestellt, welche sowohl das Hineinströmen des Lösungsmittels in die Lösung, wie das Entstehen der Dampfdruckerniedrigungen ohne weiteres erklärt. Es sei hervorgehoben, daß VAN 'T Hoff in seinen späteren Arbeiten auf diese Begründung der Überdrucktheorie nicht wieder zurückgekommen ist. In seinen Vorlesungen über "Theoretische und physikalische Chemie") schreibt er vielmehr: "Die Frage, ob der osmotische Druck vom Lösungsmittel oder vom gelösten Körper herrührt, kann außer Spiel bleiben, ebenso diejenige, ob derselbe auf Stoß oder Anziehung begründet ist". Wegen weiterer Einzelheiten sei auf meine früheren Arbeiten<sup>2</sup>) verwiesen, besonders auf meine Diskussionen mit K. H. Meyer³ und K. F. Herzfeld³).

# Vermischungsvorgänge zweier Gase bei konstantem äußeren Druck.

Wir wollen nun zu der Besprechung solcher Vermischungsvorgänge übergehen, bei denen Partialdruckänderungen eintreten, und zwar wollen wir isotherme Vermischungsvorgänge bei konstantem äußeren Druck vornehmen. Wir unterscheiden hierbei drei verschiedene Fälle, die zu besonders einfachen und durchsichtigen Ergebnissen führen, nämlich Vorgänge, bei denen

- 1. nur Volumenänderungen (gegenseitige Verdünnung),
- 2. nur chemische Reaktionen,
- 3. sowohl Volumenänderungen wie chemische Reaktionen eintreten.

## 1. Isotherme Vermischung indifferenter, idealer Gase bei konstantem äußerem Druck.

Der unter diesen Bedingungen durchgeführte Vermischungsvorgang (Abb. 2a) führt zum Rautläschen Gesetz. Bezeichnen wir die einander gleichen Anfangsdrucke der Gase A und B mit  $p_A^0$  und  $p_B^0$  die Enddrucke mit  $p_A$  und  $p_B$ , so erhält man, da sich die Partial-

J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, Braunschweig 1899, S. 24.
 K. Fredenhagen, Physik. Z. 36 (1935) 198.
 K. H. Meyer, Z. Elektrochem. 43 (1937) 148 und Entgegnung von K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. 43 (1937) 415.
 K. F. Herzfeld, Physik. Z. 38 (1937) 58 und Entgegnung von K. Fredenhagen, Physik. Z. 39 (1938) 317.

drucke im umgekehrten Verhältnis wie die Volumina ändern und da die Molvolumina idealer Gase einander gleich sind:

$$\begin{split} p_A^0 : p_A &= (n_1 + n_2) : n_1, \\ p_B^0 : p_B &= (n_1 + n_2) : n_2. \end{split}$$

Bildet man hieraus die Ausdrücke für die relativen Partialdruckerniedrigungen, so folgt:

$$\frac{\Delta p_A}{p_A^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \,, \tag{2 a}$$

$$\frac{\Delta p_B}{p_B^n} = \frac{n_1}{n_1 + n_2}.$$
 (2 b)

Zur graphischen Wiedergabe der Ergebnisse wollen wir uns der üblichen Darstellung bedienen, die die Zusammensetzung der Ge-

mische in Molenbrüchen angibt. Wir bezeichnen die Molenbrüche der miteinander zur Vermischung gelangenden Stoffe A und B mit  $n_A$  und  $n_B$ . Wir wollen gleichzeitig die Festsetzung treffen, daß wir unsere Rechnungen stets auf 1 Mol Gemisch beziehen, wobei 1 Mol Gemisch dadurch definiert ist, daß die Summe der in ihm enthaltenen Molzahlen  $n_1$  und  $n_2$  der Komponenten A und B gleich 1 ist:

$$n_1 + n_2 = 1$$
.

Bei dieser Festsetzung werden die Molenbrüche  $n_A$  und  $n_B$ identisch mit den Molzahlen  $n_1$ und  $n_2$ . Durch die Beziehung

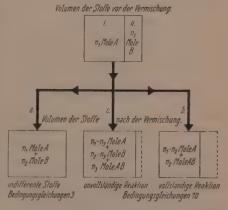


Abb. 2. Vermischungsvorgänge zweier Stoffe bei konstantem äußerem Druck, wenn bei der Vermischung a) gegenseitige Verdünnung, b) vollständige und c) unvollständige monomolekulare Reaktion eintritt.

auf 1 Mol werden die Berechnungen zugleich wesentlich vereinfacht.

Die Abszissen in den folgenden graphischen Darstellungen stellen den Molenbruch  $n_B$  dar, die Ordinaten geben die Teildrucke  $p_A$  und  $p_B$  wieder, die nach der Vermischung im Gleichgewicht vorhanden sind. Als Einheit sind die  $p_A^0$ - und  $p_B^0$ -Werte der reinen Ausgangsstoffe gewählt.

Bei dem oben besprochenen Vermischungsvorgang ergeben sich in dieser Darstellung die in Abb. 3 gestrichelt gezeichneten

RAOULTschen Geraden. Die resultierenden Partialdruckkurven beider Gase sind durch den Mechanismus des Vermischungsvorganges. d. h. durch die gegenseitige Verdünnung miteinander verknüpft und auseinander berechenbar.

Von kinetischen Gesichtspunkten aus betrachtet sind die Partial-druckerniedrigungen dadurch bedingt, daß sowohl dem Gas A als

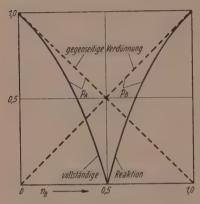


Abb. 3.  $p_A$ - und  $p_B$ -Kurven.

auch dem Gas B nach der Vermischung größere Volumina zur Verfügung stehen, und daß deshalb die Zahl der Stöße ihrer Moleküle auf die Wandungen eine Verminderung erleidet.

Die thermodynamischen Bedingungen dieses Vermischungsvorganges besagen, daß sich Volumen und Energie der Lösung additiv aus den Volumina und Energien der unvermischten Gase zusammensetzen:

$$egin{aligned} V_{ ext{Ls}} &= n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0 \,, & ext{(3a)} \ U_{ ext{Ls}} &= n_1 u_A^0 + n_2 u_B^0 \,. & ext{(3b)} \end{aligned}$$

Wenn der Vorgang der Vermischung der beiden Gase mit Hilfe halbdurchlässiger Wände und Stempel isotherm und reversibel durchgeführt wird, so läßt sich die entsprechende Verdünnungsarbeit der Gase gewinnen (Mischungsglied der Entropie)<sup>1</sup>).

# 2. Vermischung zweier idealer Gase A und B, welche vollständig miteinander reagieren unter Bildung des idealen Gases AB.

Wenn wir in einen Raum, in dem  $n_1$  Mole des Gases A enthalten sind,  $n_2$  Mole eines zweiten Gases B hineinbringen  $(n_1 > n_2)$ , so werden, wenn die Gase vollständig miteinander reagieren,  $n_2$  Mole AB gebildet. Da gleichzeitig  $n_2$  Mole A verschwinden, so bleibt der Gesamtdruck konstant. Bei dem Vermischungsvorgang verringert sich die Konzentration des Gases A von  $n_1$  auf  $(n_1 - n_2)$ , hierdurch wird der Partialdruck des Gases A von  $p_A^0$  auf  $p_A$  erniedrigt.

$$p_A^0: p_A = n_1: (n_1 - n_2).$$

<sup>1)</sup> M. PLANCK, a. a. O., S. 217. § 238.

Für die relative Partialdruckerniedrigung resultiert die Gleichung:

$$\frac{\Delta p_A}{p_A^0} = \frac{n_2}{n_1}$$
. (4 a)

Für  $n_1=0.5$  wird die relative Dampfdruckerniedrigung 1, d. h.  $p_A$  wird 0. Der Partialdruck von B ist in dem Mischungsbereich  $n_1=1$  bis  $n_1=0.5$  stets 0. Für  $n_1<0.5$  vertauschen A und B die Rollen, alsdann ist B in Überschuß vorhanden und wir erhalten in dem Bereich  $n_1=0.5$  bis  $n_1=0.5$ 

$$p_B^0: p_B = n_2: (n_2 - n_1)$$

und für die relative Dampfdruckerniedrigung von B die Gleichung:

$$\frac{\Delta p_B}{p_B^o} = \frac{n_1}{n_2} \,. \tag{4b}$$

In diesem Mischungsbereich nimmt der Partialdruck von A den Wert 0 an, während der Partialdruck von B von dem Anfangswert  $p_B^0$  bei  $n_1=0$  auf  $p_B=0$  bei  $n_1=0.5$  herabsinkt. Abb. 2b gibt den Vermischungsvorgang. Abb. 3 die resultierenden Partialdruckkurven (ausgezogene Kurven) von A und B für die beiden Mischungsbereiche wieder.

Kinetisch betrachtet haben die bei diesem Vermischungsvorgang eintretenden Partialdruckänderungen wiederum ihre Ursache in einer Verminderung der Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit. Nur daß in diesem Fall die Verminderung nicht durch eine Volumänderung sondern durch eine chemische Reaktion bewirkt wird.

Die thermodynamischen Bedingungen dieses Vermischungsvorganges entsprechen für den Mischungsbereich  $n_1=1$  bis  $n_1=0.5$  folgenden Gleichungen:

$$\begin{split} V_{\rm Ls} &= n_1 v_A^0 + n_2 v_B^0 - \varDelta V \\ \varDelta V &= n_2 v_B^0 \end{split} \tag{5}$$

für das Volumen der Lösung folgt somit:

$$V_{\rm Ls} = n_1 v_A^0. \tag{6a}$$

Da wir die in dem Gemisch eintretenden Vorgänge kennen, können wir die Bedeutung der Gleichung (6a) in folgender Weise interpretieren. Die Gleichung (6a) bedeutet, daß in der Lösung die  $n_1$ -Mole A nicht erhalten bleiben, sondern daß aus den hinzugefügten  $n_2$  Molen B und einer gleichen Anzahl von Molen A  $n_2$  Mole AB gebildet werden, so daß sich das Volumen der Lösung gemäß der Gleichung zusammensetzt:

$$V_{\rm Ls} = (n_1 - n_2) v_A^0 + n_2 v_{AB}.$$

Da ideale Gase gleiche Molvolumina besitzen, resultiert hieraus die Gleichung (6a):  $V_{r_a} = n_1 v_{\perp}^0$ .

Für den Mischungsbereich  $n_1 = 0.5$  bis  $n_1 = 0$ , in dem B die Rolle des Lösungsmittels übernimmt, gilt entsprechend:

$$V_{\rm Ls} = n_2 v_B^0.$$
 (6b)

Für den Energiegehalt der Lösung gilt im Mischungsbereich  $n_1 = 1$  bis  $n_1 = 0.5$ :  $U_{r_0} = n_1 u_1^0 + n_2 u_R^0 - \Delta U$ .

In dieser Gleichung bleibt zunächst noch offen, auf was für einen Vorgang die Energieabnahme AU zurückzuführen ist. Sobald wir aber wissen, daß eine Verbindungsbildung mit der Wärmetönung Q gemäß der Gleichung

genus der Geichung A+B=AB+Q

eintritt, so folgt:  $Q = u_A^0 + u_B^0 - u_{AB}$ .

Für die Energie der Lösung gilt somit in diesem Mischungsbereich:  $U_{1*} = (n_1 - n_2) u_A^0 + n_2 u_{AB}$ . (7a)

Im Mischungsbereich  $n_1 = 0.5$  bis  $n_1 = 0$  folgt entsprechend:

$$U_{\rm Ls} = (n_2 - n_1)u_B^0 + n_1 u_{AB}. \tag{7b}$$

#### 3. Vermischung zweier unvollständig miteinander reagierender Gase bei konstantem äußerem Druck.

Die unter 1. und 2. besprochenen Vermischungsvorgänge sind Grenzfälle. Im allgemeinen werden Lösungsmittel und gelöster Stoff weder völlig indifferent sein (1) noch vollständig miteinander reagieren (2). Den allgemeinen Fall, daß eine unvollständige Reaktion zwischen beiden Komponenten eintritt, wollen wir im folgenden behandeln. In den Räumen I und II der Abb. 2 seien  $n_1$  Mole des idealen Gases A bzw.  $n_2$  Mole des idealen Gases B vom Partialdruck  $p_A^0 = p_B^0$  vorhanden. Zieht man die Trennungswand weg, so werden die Gase unter Bildung von  $n_3$  Molen der Verbindung AB, die sich ebenfalls wie ein ideales Gas verhalten soll, reagieren. Nach Eintritt des Gleichgewichtes sind vorhanden:  $(n_1-n_3)$  Mole A,  $(n_2-n_3)$  Mole B und B und B Die Gesamtmolzahl ist somit: B0 Bei konstant gehaltenem äußerem Druck wird das Gleichgewichtsvolumen (A1 Bei Konzentrationen der im Gleichgewicht vorhandenen Gase ergeben sich:

$$c_A = \frac{n_1 - n_3}{n_1 + n_2 - n_3}; \qquad c_B = \frac{n_2 - n_3}{n_1 + n_2 - n_3}; \qquad c_{AB} = \frac{n_3}{n_1 + n_2 - n_3}$$

Führen wir Molenbrüche ein und beziehen die Rechnungen stets auf ein Mol Gemisch, so wird weiter:

$$n_1 = n_A;$$
  $n_2 = n_B$  und  $n_1 + n_2 = n_A + n_B = 1,$ 

und wir erhalten für die Gleichgewichtskonzentrationen der Gase:

$$c_A = \frac{n_A - n_3}{1 - n_3};$$
  $c_B = \frac{n_B - n_8}{1 - n_3};$   $c_{AB} = \frac{n_3}{1 - n_3}.$  (8)

Das Massenwirkungsgesetz liefert die Reaktionsgleichung:

$$K = \frac{(n_A - n_3) (n_B - n_3)}{n_3 (1 - n_3)}, \tag{9}$$

worin K die Dissoziationskonstante von AB ist. In der Tabelle 1 sind die für verschiedene Dissoziationskonstanten errechneten  $n_3$ -Werte wiedergegeben.

Tabelle 1.

	$K = 10^{\circ}$	$K = 10^{-1}$	$K = 10^{-2}$	$K = 10^{-4}$
$n_B$	$n_3$	$n_3$	$n_3$	$n_q$
0.01	0.0049	0.0091	0.0099	0.00999
0.05	0.0099	0.0182	0.0198	0.01999
0.02	0.0243	0.0452	0.0495	0.04999
0.10	0.0472	0.0899	0.0989	0.09999
0.50	0.0877	0.1766	0.1974	0.19997
0.30	0.1192	0.2569	0.2949	0.29995
0.40	0.1394	0.3216	0.3888	0.39988
0.20	0.1464	0.3492	0.4502	0.49500

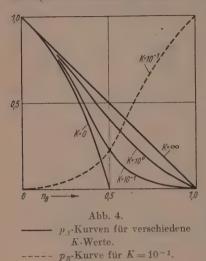
Aus den  $n_3$ -Werten der Tabelle 1 sind die Konzentrationen der unverbunden bleibenden Stoffe A und B, d. h. die  $c_A$ - und  $c_B$ -Werte, errechnet und in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

	K =	= 10 °	K =	10-1	K =	10-2	. K =	= 10-4
$n_B$	$c_{A}$	$c_B$	$c_A$	$c_B$	$c_A$	$c_B$	$c_A$	$c_B$
0.01	0.989	0.0020	0.9899	0.00093	0.9899	0.00010	0.9899	0.000001
0.03	0.979	0.01050	0.9796	0.00188	0.9796	0.00051	0.9796	0.000002
0.02	0.949	0.02630	0.9476	0.00200	0.9479	0.00022	0.9474	0.000005
0.10	0.892	0.05538	0.8901	0.01108	0.8890	0.00153	0.8889	0.000013
0.50	0.781	0.15311	0.7571	0.02832	0.7508	0.00328	0.7500	0.000034
0.30	0.659	0.20526	0.5963	0.05798	0.5745	0.00728	0.5715	0.000074
0.40	0.535	0.30278	0.4104	0.11554	0.3456	0.01839	0.3335	0.000500
0.20	0.414	0.41421	0.2317	0.23165	0.0902	0.09021	0.0033	0.009901

Bevor wir die Tabellenwerte und ihre graphische Darstellung (Abb. 4) näher interpretieren, wollen wir die kinetischen und thermodynamischen Voraussetzungen dieses Vermischungsvorganges besprechen.

Die Verringerung der Konzentrationen der beiden Gase A und B hat in diesem Falle ihre Ursache in der mit der Vermischung verbundenen Volumenänderung und der gleichzeitig eintretenden unvollständigen chemischen Reaktion. Kinetisch betrachtet ist die Partial-



druckabnahme also wiederum bedingt durch eine Verringerung der Volumenkonzentrationen der Gase.

Die thermodynamischen Bedingungen dieses Vermischungsvorganges sind folgende:

 $V_{\rm Ls} = (n_1 + n_2 - n_3) v_A^0$ . Wenn Q wiederum die Wärmetönung der eintretenden Reaktion ist, erhalten wir für die Energie der Lösung die Gleichungen:

$$U_{\rm Ls} = n_1 u_A^0 + n_1 u_B^0 - \Delta U.$$
 (11a)  
 $\Delta U = n_3 Q = Q_M.$  (11b)

Die bei der Vermischung eintretende Wärmetönung AU ist also gleich dem Produkt aus der Anzahl  $n_3$  der gebildeten Mole AB und der Wärmetönung Q der Reaktion. Sie entspricht zugleich der auftretenden Mischungswärme  $Q_M$ .

# Die Mischungswärmen in ihrer Abhängigkeit von den Molenbrüchen und den K-Werten.

Im Gegensatz zu dem ohne Mischungswärme verlaufenden Vermischungsvorgang (1), der zur Radultschen Geraden führt, treten bei den anderen Vermischungsvorgängen Mischungswärmen auf, die zugleich mit der Ursache der resultierenden Abweichungen von dieser Geraden fest verknüpft sind. Die Wärmetönung der Reaktion können wir nicht voraus berechnen, wohl aber bei bekannter Wärmetönung die Abhängigkeit der Mischungswärmen  $Q_M$  von den Molenbrüchen und dem K-Wert. Wenn wir die Wärmetönung der Reaktion gleich 1 setzen, werden die Mischungswärmen pro Mol Gemisch für verschiedene K-Werte durch die Kurvenschar der Abb. 5a wiedergegeben.

Der Kurvenverlauf ist symmetrisch; wenn also bei der experimentellen Bestimmung der Mischungswärmen derartige hyperbolische Kurven auftreten, so können diese kaum anders gedeutet werden als durch

eine Reaktion im Verhältnis 1:1. Aus dem gegebenen Verlauf einer  $Q_M$ -Kurve können wir somit den K-Wert der Reaktion berechnen. Es gilt:

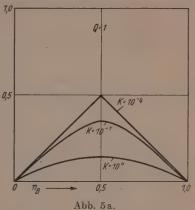
Es gilt:  $Q_M = n_3 Q$ ,

worin  $n_3$  sowohl von dem Mischungsverhältnis als auch von dem K-Werte abhängig ist. Kennen wir somit die Abhängigkeit der Mischungswärmen vom Mischungsverhältnis, so können wir daraus die entsprechenden  $n_3$ -Werte und aus ihnen die K-Werte berechnen, wobei vorausgesetzt ist, daß die Mischungswärmen mit genügender Genauigkeit bestimmt wurden.

Für die Auswertung der gemessenen Mischungswärmen hat 2s sich als praktisch erwiesen, neben den Mischungswärmen pro Mol Gemisch  $Q_M$  auch die auf 1 Mol der Komponenten A und B bezogenen Mischungswärmen  $Q_{M(A)}$  und  $Q_{M(B)}$  zu betrachten. Wir erhalten für diese die Ausdrücke:

$$Q_{M(A)}=rac{Q_M}{n_A}=rac{n_3\cdot Q}{n_A}$$
 and  $Q_{M(B)}=rac{Q_M}{n_B}=rac{n_3\cdot Q}{n_B}$  .

Die so erhaltenen Kurven sind wiederum unter der Voraussetzung,



 $Q_M$ -Kurven für verschiedene K-Werte.

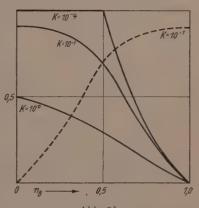


Abb. 5 b.  $Q_{M(B)}$ -Kurven für verschiedene K-Werte.  $Q_{M(A)}$ -Kurve für  $K=10^{-1}$ .

daß Q=1 ist, in der Abb. 5b wiedergegeben. Man sieht, daß sie für die beiden Komponenten antisymmetrisch sind und für jeden K-Wert für  $n_A$  bzw.  $n_B \to 0$  einem bestimmten Grenzwert zustreben, der sich wie folgt berechnet:

$$\begin{split} n_3 = 1 \ 2 - \sqrt{1/4 - \frac{n_A(1-n_A)}{K+1}} \,, \\ dQ_{M(A)} = \frac{1-2n_A}{\left(2 \cdot \sqrt{1/4 - \frac{n_A(1-n_A)}{K+1}}\right)K+1}, \\ \lim_{n \to 0} Q_{M(A)} = \frac{1}{K+1} \,, \\ \text{für } K = \infty \text{ (chemische Indifferenz) } \lim_{m \to 0} Q_{M(A)} = 0, \\ \text{für } K \to 0 \text{ (vollständige Reaktion) } \lim_{m \to 0} Q_{M(A)} = 1. \end{split}$$

Wenn in einem gegebenen Fall die Kurve der Mischungswärmen einen hyperbolischen Verlauf nimmt, und damit zugleich die  $Q_{M(A)}$  und  $Q_{M(B)}$ -Kurven antisymmetrisch verlaufen, so kann die Ursache für die Mischungswärmen nur der Eintritt einer monomolekularen Reaktion zwischen den Komponenten sein. Man sieht zugleich, daß man aus dem Verlauf der Mischungswärmen den K-Wert der Reaktion ermitteln kann. Erfolgen Reaktionen in anderen stöchiometrischen Verhältnissen, so nehmen die Kurven der Mischungswärmen einen anderen Verlauf, aus dem wir aber ebenfalls Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und auf die K-Werte ziehen können.

Wenn bei dem Vermischungsvorgang außerdem Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, d. h. wenn Reaktionen in unbestimmten stöchiometrischen Verhältnissen auftreten, so werden die Kurven der Mischungswärmen ebenfalls nicht hyperbolisch verlaufen und zugleich wird ihre Zurückführung auf definierte Vorgänge schwieriger werden, ja dürfte zur Zeit kaum völlig befriedigend möglich sein<sup>1</sup>).

# 4. Vermischungsvorgänge von realen Gasen, bei denen Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte auftreten.

Wenn sich ein reales Gas, bei dem die einzelnen Moleküle durch zwischenmolekulare Kräfte beeinflußt werden, auf ein größeres Volumen ausdehnt, so sind die Änderungen von Volumen und Druck nicht proportional. Erfolgt die Verdünnung durch Vermischung mit einem zweiten realen Gas von gleichem Anfangsdruck, so hat das Daltonsche Partialdruckgesetz keine Gültigkeit mehr. Leitet man die Vermischung so. daß das Endvolumen gleich der Summe der Volumina der miteinander zur Vermischung gelangenden Stoffe ist, so kann der entstehende Enddruck — als der Anfangsdruck sein.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu H. Frahm, Diss. (1938) Würzburg und K. L. Wolf und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 359 und H. Dunken, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 201.

Erfolgt die Vermischung bei konstantem äußeren Druck, so kann das Endvolumen je nach der relativen Größe der Kräfte  $A \leftrightarrow A$ ,  $A \leftrightarrow B$ ,  $B \leftrightarrow B =$  als die Summe der Ausgangsvolumina der beiden Gase sein.

Nur wenn die zwischenmolekularen Kräfte  $A \leftrightarrow A = A \leftrightarrow B = B \leftrightarrow B$  sind, ändern sich die Partialdrucke der beiden Gase umgekehrt wie ihre Volumina. In diesem Sonderfall gilt auch bei realen Gasen das RAOULTsche Gesetz. Für den Fall:

$$A \leftrightarrow A > A \leftrightarrow B < B \leftrightarrow B$$

liegen die Partialdruckkurven oberhalb, für den Fall:

$$A \leftrightarrow A < A \leftrightarrow B > B \leftrightarrow B$$

liegen sie unterhalb der RAOULTschen Geraden.

## Die Abweichungen der aufgestellten Bedingungsgleichungen von den Planckschen Ansätzen.

M. Planck hat in seinen "Vorlesungen über Thermodynamik" ¹) dargelegt, daß eine Lösung, deren Volumen und Energie sich gemäß den Gleichungen (3a) und (3b) additiv aus den Volumina und Energien der miteinander vermischten Stoffe zusammensetzen, dem Raoulltschen Gesetz gehorcht. Die Erfahrung zeigt nun, daß das Raoulltsche Gesetz für den in großem Überschuß befindlichen Stoff wenigstens mit einiger Annäherung auch dann erfüllt ist, wenn bei der Vermischung Volumen- und Energieänderungen gemäß den Gleichungen (10a) und (11a):  $V_{Ls} = n_1 \, v_4^0 + n_2 \, v_8^0 - \Delta V, \tag{10a}$ 

 $\begin{array}{l} {}^{+}V_{\mathrm{Ls}} = n_{1}\,v_{A}^{0} + n_{2}\,v_{B}^{0} - \varDelta\,V, & (10\,\mathrm{a}) \\ U_{\mathrm{Ls}} = n_{1}\,u_{A}^{0} + n_{2}\,u_{B}^{0} - \varDelta\,U & (11\,\mathrm{a}) \end{array}$ 

auftreten. Planck sah sich somit vor die Aufgabe gestellt, einen thermodynamischen Ansatz zu schaffen, der auch bei dem Auftreten endlicher Volumen- und Energieänderungen zu einer Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes für die im Überschuß befindliche Komponente führt, und zeigte, daß dies nur durch einen mit der Gleichung (3) formal identischen, d. h. ebenfalls linearen Ansatzes möglich ist  $^2$ ). Ein solcher linearer Ansatz ist aber in den Konzentrationsbereichen und mit der Annäherung möglich, in denen sich die eintretenden Volumenund Energieänderungen als nur von  $n_2$  abhängig darstellen lassen, in denen man also setzen kann:

$$\Delta V = n_2(v_B^0 - v_B), \tag{12a}$$

$$\Delta U = n_2(u_B^0 - u_B).$$
 (12b)

M. Planck, a. a. O., 4. Kap., S. 209f.
 M. Planck, a. a. O., 1930.
 S. 225.

Führen wir diese Werte in die Gleichungen (10a) und (11a) ein, so erhalten wir die Planckschen Ansätze:

$$V_{1s} = n_1 v_A^0 + n_2 v_B, \tag{13a}$$

$$U_{1s} = n_1 u_A^0 + n_2 u_B, \tag{13b}$$

welche mit den Gleichungen (3a) und (3b) formal übereinstimmen. Physikalisch betrachtet sind diese Ansätze jedoch voneinander verschieden, weil sich die Größen  $v_B^0$  und  $u_B^0$  auf die getrennten Stoffe,  $v_{\scriptscriptstyle E}$  und  $u_{\scriptscriptstyle E}$  dagegen auf die vermischten Stoffe beziehen. Überdies aber wird man von physikalischen Gesichtspunkten aus Bedenken erheben müssen, ob die Ansätze (12a) und (12b) überhaupt physikalisch zulässig sind. Es sei auch hervorgehoben, daß Planck diese Ansätze keineswegs als selbstverständlich angesehen hat, sondern betont hat, daß man erst an den Folgerungen entscheiden könne, inwieweit diese Gleichungen den Tatsachen entsprechen. In dieser Richtung ist zu sagen, daß die Gleichungen (12a) und (12b), welche die Volumenund Energieänderungen des Stoffes B beim Übergang in die Lösung darstellen, keinem realen Vorgang entsprechen, weil es physikalisch undenkbar ist, daß ein Stoff beim Übergang in eine Lösung Änderungen von Volumen und Energie erleidet, ohne daß gleichzeitig das Lösungsmittel entsprechende Änderungen erfährt 1). Planck hat die Gültigkeit seiner Ansätze auf verdünnte Lösungen, d. h. auf den in Überschuß befindlichen Stoff beschränkt. Aber auch für diesen sind sie nur formal nicht aber physikalisch zulässig, denn wenn man auch eine geringe Menge des Stoffes B in einen großen Überschuß des Lösungsmittels A überführt, immer müssen auch eine entsprechende Anzahl der Lösungsmittelmoleküle eine Änderung erfahren. Alsdann aber

<sup>1)</sup> Siehe auch K. Fredenhagen, Z. Elektrochem. 44 (1938) 206. Zusatz bei der Korrektur: Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei ausdrücklich auf diese Arbeit verwiesen. In ihr ist dargelegt, daß die Planckschen Ansätze auf Grund formal-mathematischer Überlegungen abgeleitet sind und deswegen nicht als die Beschreibung tatsächlich eintretender Vorgänge gedeutet werden dürfen. Der Ansatz (13b) bedeutet z. B. keineswegs, daß die Energie der Lösung aus  $n_1$  Molen A von der Energie  $u_1^0$  und  $n_2$  Molen B von der Energie  $u_B$  zusammengesetzt ist und daß die Energieänderung (12b) dem Übergang von  $n_2$  Molen B von  $u_B^0$  auf  $u_B$  entspricht, sondern daß man die Energie der Lösung sowie die eintretende Energieänderung ganz unabhängig von den tatsächlich erfolgenden Vorgängen rein formal gemäß den Gleicqungen (13b) und (12b) darstellen kann und zwar in dem Konzentrationsbereich, in dem sich das Raoultsche Gesetz für dieses System als gültig erweist.

handelt es sich bei der Vermischung nicht nur um eine gegenseitige Verdünnung, sondern es treten zugleich noch andere Vorgänge ein, die ebenfalls berücksichtigt werden müssen.

Der Ausgangspunkt, der Planck zu der Aufstellung seiner Ansätze veranlaßte, war die Erfahrung, daß das Raoultsche Gesetz für den im Überschuß befindlichen Stoff annäherungsweise auch dann gültig ist, wenn bei der Vermischung Volumen- und Energieänderungen eintreten. Wir werden im folgenden zeigen, daß wir diese Annäherung auf einem anderen und auch physikalisch deutbaren Wege erklären können, und daß wir hierbei zugleich Ansätze erhalten, welche nicht nur für verdünnte Lösungen, sondern für den ganzen Mischungsbereich gelten und welche zugleich die p-Kurven beider Stoffe zu berechnen gestatten.

Wenn wir die in Abb. 4 unter der Voraussetzung des Eintritts chemischer Reaktionen gezeichneten p-Kurven betrachten, sehen wir, daß sich die p-Kurven des im Überschuß befindlichen Stoffes, also des Lösungsmittels, mit zunehmender Verdünnung immer mehr der RAOULTschen Geraden nähern, und daß die Annäherung schon bei um so größerer Konzentration erfolgt je größer der K-Wert ist, und daß bei  $K=\infty$  die berechnete Kurve und die Raoultsche Gerade zusammenfallen. Die beobachtete Annäherung an das RAOULTsche Gesetz findet somit auch auf dem von uns eingeschlagenen Wege statt, welcher zugleich die vorhandenen Volumen- und Energieänderungen auf tatsächlich eintretende Vorgänge zurückführt. Während bei den Planckschen Ansätzen den eintretenden Volumund Energieänderungen nur durch einen formal allerdings stets möglichen Ansatz Rechnung getragen wird, der auf die tatsächlich eintretenden Vorgänge in keiner Weise eingeht, müssen diese Vorgänge bei meinem Ansatz bekannt sein, deuten dann aber die Mischungswärmen durch die Wärmetönungen der eintretenden chemischen Reaktionen und ermöglichen, wie wir an einer Reihe von Beispielen sehen werden, die Berechnung der Lösungskräfte und der p-Kurven durch das ganze Mischungsgebiet.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, daß Herr Planck selbst die von mir gegebenen Ansätze nicht nur als zulässig anerkannt, sondern als einen Fortschritt angesehen hat¹).

<sup>1)</sup> K. Fredenhagen, Z. Physik 87 (1933) 62.

Die Übertragung der für Gase gewonnenen Gesetzmäßigkeiten auf flüssige und feste Phasen und der Plancksche Idealprozeß.

In seinen Vorlesungen über Thermodynamik 1) führt M. Planck aus, daß die thermodynamischen Funktionen, welche den Zustand eines Systems bestimmen, außer der Temperatur, dem Druck und den Molzahlen der das System zusammensetzenden Molarten nur noch die molaren Volumina und Energien dieser Molarten enthalten. Wenn sich nun die Volumina und Energien  $V_{\mathrm{Ls}}$  und  $U_{\mathrm{Ls}}$  verschiedener aus den gleichen Molarten zusammengesetzter Systeme durch die gleichen Funktionen der Molzahlen, Molvolumina und Molenergien der vorhandenen Stoffe darstellen lassen, so erhält man gleichartige Ausdrücke für die den Zustand eines Systems bestimmenden thermodynamischen Funktionen. Infolgedessen muß man, wie Planck schließt, für das Verhalten dieser Systeme auch zu denselben Gesetzmäßigkeiten gelangen, gleichgültig, ob die Aggregatzustände der Systeme gasförmig, flüssig oder fest sind. Wenn man aber diese Gesetzmäßigkeiten auswerten will, so sieht man, daß dies nur möglich ist, wenn man die Zustandsgleichungen der gegebenen Systeme kennt. Diese Kenntnis besitzen wir aber nur für gasförmige, nicht aber für flüssige und feste Systeme, und zwar auch nur dann, wenn man sich auf ideale Gase beschränkt. Ein einfaches Beispiel möge zur Erläuterung dienen:

Die isotherme Vermischung zweier Stoffe A und B möge nach den Bedingungsgleichungen (3a und 3b) erfolgen. Bei diesem Vermischungsvorgang erleidet die freie Energie  $F^0_A$  der Komponente A eine Abnahme gemäß der Gleichung:

$$F_A^0 - F_A^1 = \int_{v_1}^{v_1} p \, dv,$$

wobei die Indices 0 und 1 sich auf den Zustand vor und nach der Vermischung beziehen. Für ideale Gase läßt sich dieser Ausdruck ohne weiteres auswerten, nicht aber für Flüssigkeiten und feste Stoffe. Um auch für flüssige und feste Systeme zu einer Auswertung zu kommen, führt M. Planck²) den nach ihm benannten Idealprozeß durch. Er verwandelt die gegebenen flüssigen und festen Systeme in ideale Gasphasen, und zwar unter der Voraussetzung, daß alle in dem System vorhandenen Molzahlen und Molarten un-

M. Planck, a. a. O., S. 224f., § 249.
 M. Planck, a. a. O., § 254,
 S. 228f.

verändert erhalten bleiben. Er erhält dann gasförmige Systeme, von der gleichen Zusammensetzung der flüssigen oder festen Ausgangssysteme. Würde man diese gasförmigen Systeme direkt aus den in diesem Falle gasförmigen Ausgangsstoffen A und B bilden, so würden hierfür dieselben thermodynamischen Bedingungsgleichungen gelten, welche für die Herstellung der flüssigen oder festen Systeme aus den flüssigen und festen Ausgangsstoffen maßgebend waren. Hierfür ein Beispiel:

Es sei ein flüssiges oder festes System gegeben, bei dessen Herstellung Verbindungsbildung und damit Volumen- und Energie- änderungen gemäß den Bedingungsgleichungen (10) und (11) eintreten. Wenn man dieses System nach dem Planckschen Idealprozeß in eine ideale Gasphase verwandelt, so besteht diese entsprechend den flüssigen oder festen Ausgangssystemen aus  $(n_1 - n_3)$  Molen A,  $(n_2-n_3)$  Molen B und B Bei Herstellung dieses gasförmigen Systems aus den gasförmigen Ausgangsstoffen A und B gelangen wir wiederum zu den Bedingungsgleichungen (10) und (11) mit den entsprechenden Volumen- und Energieänderungen.

Gegenüber den von Planck selbst gegebenen Anwendungen seines Idealprozesses habe ich im vorstehenden nur insofern eine Erweiterung vorgenommen, als ich auch Reaktionen zwischen den Komponenten berücksichtigt habe. Hiergegen aber wird man, besonders im Hinblick auf die Ausführungen von Planck (§ 259, S. 234) kaum einen Einwand erheben können.

Die Bedeutung des Planckschen Idealprozesses ist in den letzten Jahren mehrfach kritisiert worden, und zwar aus dem Grunde, weil die Molvolumina idealer Gase bei den gleichen Bedingungen von Druck und Temperatur einander gleich sind, während dies bei flüssigen und festen Stoffen nicht der Fall ist. E. A. Guggenheim<sup>1</sup>) ist der Ansicht, daß deswegen bei flüssigen Systemen Abweichungen von den sich bei gasförmigen Systemen ergebenden Gesetzmäßigkeiten zu erwarten sind, daß es sich aber schwer entscheiden läßt, wie groß diese sind<sup>2</sup>).

Ich selbst bin der Ansicht, daß bei verschiedenen Molvolumina der miteinander vermischten Stoffe merkliche Abweichungen von dem Verhalten idealer Gase zu erwarten sind, daß diese aber in den meisten

E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. London (A) 148 (1935) 304 und Trans.
 Faraday Soc. 189 (1937) 151.
 Siehe auch: R. H. Fowler und G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc. 33 (1939) 1272.

Fällen durch den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte kompensiert werden, weil größere Molvolumina bei chemisch ähnlichen Stoffen in der Regel mit kleineren zwischenmolekularen Kräften verbunden sind.

Von einer näheren Behandlung der Einflüsse der verschiedenen Molvolumina wollen wir zunächst jedoch absehen, zumal die zu ihrer Berücksichtigung nötigen Daten in den meisten Fällen nicht zur Verfügung stehen und weil die Behandlung der Molvolumina flüssiger Stoffe nicht von den zwischenmolekularen Kräften zu trennen ist, durch welche ja die von flüssigen Stoffen eingenommenen Molvolumina allein bestimmt werden<sup>1</sup>).

### Die praktische Auswertung der thermodynamischen Ansätze.

Eine jede Theorie der Lösungen muß auf experimenteller Grundlage aufbauen. Die Zahl der zur Vermischung gelangenden Mole beider Komponenten sowie die eintretenden Volumen- und Energieänderungen lassen sich experimentell verhältnismäßig einfach bestimmen. Wollte man aber die so bestimmten  $\Delta V$ - und  $\Delta U$ -Werte als komplexe Größen in die thermodynamischen Funktionen einführen, so würde man nur Formeln erhalten, die nicht weiter auswertbar sind. Der Bestimmung der  $\Delta V$ - und  $\Delta U$ -Werte hat sich also die weitere Aufgabe anzuschließen, diese Volumen- und Energieänderungen auf definierte physikalische und chemische Vorgänge zurückzuführen und sie durch Ausdrücke zu ersetzen, welche sich auf die in der Lösung tatsächlich vorhandenen Molarten, ihre Molzahlen und die ihnen in der Lösung zukommenden molaren Volumina und Energien beziehen.

Das Problem einer Theorie der Lösungen liegt bei flüssigen Systemen in keiner Weise anders als bei gasförmigen. Wenn die bei der Vermischung zweier Gase eintretenden Volumen- und Energie- änderungen bestimmt sind, so können wir irgendwelche Aussagen über das Verhalten der entstandenen gasförmigen Lösung doch immer erst dann machen, wenn es gelungen ist, die  $\Delta V$ - und  $\Delta U$ -Werte auf die bei der Vermischung erfolgenden physikalischen Vorgänge und chemischen Umsetzungen zurückzuführen. Diese Aufgabe muß auch für flüssige Systeme gelöst sein, bevor man überhaupt eine auswertbare Theorie dieser Systeme aufstellen kann.

Wir können jedoch noch auf einem anderen Wege zum Ziele

K. FREDENHAGEN, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 946. Siehe auch:
 K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 383.

gelangen. Wir denken uns, daß es bei einem gegebenen gasförmigen System auf analytischem Wege nicht möglich sei, die vorhandenen Molarten und Molzahlen zu ermitteln, während wir die bei der Vermischung eintretenden Volumen- und Energieänderungen sowie auch die nach der Vermischung vorhandenen p-Werte der Ausgangsstoffe in ihrer Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis experimentell bestimmen können. Alsdann besteht die Möglichkeit, auf rein rechnerischem Weg den Nachweis zu führen, daß die eintretenden Volumenund Energieänderungen sowie die p-Werte nur durch ganz bestimmte Reaktionsmechanismen dargestellt werden können. Da rein analytische Methoden zum Nachweis von Verbindungen in flüssigen Lösungen bis heute nur wenig ausgebildet sind, so wird man sich dieser rechnerischen Bestimmungsmethode bei flüssigen Lösungen vielfach mit Erfolg bedienen können, sofern nur sonst die nötigen Versuchsdaten vorliegen. Unabhängig hiervon muß man bestrebt sein. die bei der Vermischung eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge durch Anwendung der zahlreich zur Verfügung stehenden physikalischen und chemischen Methoden näher zu erforschen und zu untersuchen, ob sie mit den Ergebnissen des oben beschriebenen Weges in Übereinstimmung stehen.

#### Die Beziehungen zwischen den p- und K-Werten und den Molenbrüchen.

Wir haben vorhin die  $p_A$ - und  $p_B$ -Werte berechnet, welche für Mischungen idealer Gase von gleichen Anfangsdrucken resultieren, wenn die Vermischungsvorgänge den Bedingungsgleichungen (3), (5) und (10) entsprechen. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4 graphisch dargestellt, wobei von gleichen Anfangsdrucken beider Gase  $p_A^0$  und  $p_B^0$  ausgegangen wurde.

Auf Flüssigkeiten ist diese Darstellung nicht ohne weiteres übertragbar, weil die Sättigungsdrucke der Stoffe im allgemeinen voneinander verschieden sind. Da es sich aber bei den von uns untersuchten Beziehungen immer nur um relative Änderungen der Sättigungsdrucke handelt, gelangen wir zu den gleichen graphischen Darstellungen, wenn wir die Ordinaten der voneinander verschiedenen Sättigungsdrucke der reinen Stoffe jeweils als Einheit wählen. Die aus den Kurven abgelesenen  $p_A$  und  $p_B$  Werte entsprechen dann den Relativwerten  $p_A/p_A^0$  und  $p_B/p_B^0$ . In den graphischen Darstellungen der praktischen Beispiele sind deshalb jedesmal die Sättigungsdrucke der reinen Substanzen in mm Hg angegeben.

Im Falle der Gültigkeit der Bedingungsgleichungen (3), die zu dem Raoultschen Gesetz führen, entsprechen die  $p_A$ - und  $p_B$ -Werte direkt den Molenbrüchen der miteinander zur Vermischung gelangenden Stoffe, die Mischungswärmen sind 0 und Lösungskräfte sind nicht vorhanden. Sobald aber Abweichungen von den Bedingungsgleichungen (3) auftreten, müssen sich diese in Abweichungen der p-Kurven von den Raoultschen Geraden sowie durch das Auftreten von Mischungswärmen und Lösungskräften bemerkbar machen. An dem den Bedingungsgleichungen (10) und (11) entsprechenden allgemeinen Fall, bei dem sowohl gegenseitige Verdünnung wie eine chemische Reaktion eintritt, wollen wir den Verlauf der  $p_A$ - und  $p_B$ -Kurven in ihrer Abhängigkeit von den K-Werten, den Lösungskräften und den Mischungswärmen ausführlich besprechen.

Wir wollen zunächst die Abhängigkeit von den K-Werten und den Molenbrüchen betrachten. Die Abb. 4 zeigt, daß die Abweichungen von der Raoultschen Geraden mit abnehmenden K-Werten, d. h. mit zunehmender Affinität der beiden Stoffe zunehmen, und daß für K=0 eine Grenzkurve erreicht wird. Die Raoultsche Gerade entspricht dem Werte  $K=\infty$ . Alle anderen Kurven liegen zwischen diesen Grenzkurven. Für die Abweichungen von den Raoultschen Geraden können wir aus der Abbildung folgendes ablesen: Bei dem im Überschuß befindlichen Stoff nähern sich die p-Kurven um so mehr der Raoultschen Geraden, je mehr sich sein Molenbruch dem Wert 1 nähert, und zwar erfolgt die Annäherung bei um so kleineren Molenbrüchen. je größer der K-Wert ist. Dies bedeutet, daß die p-Werte des im Überschuß befindlichen Stoffes dem Raoultschen Gesetz um so mehr entsprechen, je kleiner der Molenbruch des gelösten Stoffes ist.

Für das Gebiet, in dem sich die Molenbrüche des Stoffes dem Werte 0 nähern, nehmen die p-Kurven gemäß der Abbildung einen wesentlich anderen Verlauf. Die relativen Abweichungen von der RAOULTschen Geraden werden um so größer, je mehr sich die Molenbrüche dem Wert 0 nähern. Für K=0 ist schon bei dem Molenbruch 0.5 der Wert p=0 erreicht. Bei größeren K-Werten erfolgt die Annäherung an den 0-Wert bei steigend abnehmenden Molenbrüchen. Bei  $K=\infty$  wird der Wert p=0 erst erreicht, wenn auch der Molenbruch 0 wird.

Die  $p_A$ - und  $p_B$ -Werte für jeden Molenbruch sind durch die Formeln gegeben:

$$p_A = \frac{(n_A - n_3)}{(1 - n_3)} \cdot \text{const}_A, \qquad (14 \text{ a}) \qquad p_B = \frac{(n_B - n_3)}{(1 - n_3)} \cdot \text{const}_B.$$
 (14 b)

Hieraus folgt: Die p-Werte werden um so kleiner, je größer  $n_3$ . Für jeden gegebenen K-Wert nimmt  $n_3$  mit steigendem Molenbruch zu, bis bei n=0.5 der jeweils mögliche Maximalwert erreicht wird. Alsdann nehmen die Werte in gleicher Weise wieder ab. Die  $p_A$ - und  $p_B$ -Kurven haben somit für gleiche Molenbrüche identischen Verlauf. Die von  $n_3$  erreichten Maximalwerte (Abb. 5a) sind von den K-Werten abhängig und nehmen mit abnehmenden K-Werten zu, bis bei K=0 und dem Molenbruch 0.5 der größtmögliche Wert  $n_3=0.5$  erreicht ist. Für  $K=\infty$  ist  $n_3$  stets gleich Null und somit  $p_A=n_A$  const\_A und  $p_B=n_B$  const\_B.

#### Die zwischenmolekularen Kräfte und die Lösungskräfte.

Wir wollen uns in diesem Abschnitt mit den Lösungskräften befassen, welche die Stoffe in die flüssige Phase hineinziehen und bewirken, daß die Stoffe in Gas- und Flüssigkeitsphase in verschiedenen Konzentrationen vorliegen. Wir werden hierbei zwei verschiedene Arten von Lösungskräften unterscheiden, nämlich solche, die auf zwischenmolekulare Kräfte und solche, die auf den Eintritt chemischer Reaktionen zwischen beiden Komponenten zurückzuführen sind. Da es für Überlegungen, welche sich mit der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen befassen, unzweckmäßig ist, in der Lösung von Konzentrationen in der Gasphase jedoch von Drucken zu sprechen, wollen wir für die p-Werte in der Gasphase die entsprechenden Konzentrationen einführen. Das Verhältnis der Konzentrationen in Flüssigkeits- und Gasphase  $c_{\rm fl}$  und  $c_{\rm g}$  bezeichnen wir als die Verteilungszahl L:

Wenn es sich um eine reine Flüssigkeit handelt, kann dieses Konzentrationsverhältnis nur durch zwischenmolekulare Kräfte bedingt sein. In diesem Falle wollen wir das Verhältnis mit  $L_Z$  bezeichnen. Wenn wir zwei indifferente Stoffe mit gleichen zwischenmolekularen Kräften miteinander vermischen, sind die p-Werte den Molenbrüchen proportional, d. h. die  $L_Z$ -Werte sind für beide Stoffe im ganzen Konzentrationsbereich konstant.

Da die Gleichheit der zwischenmolekularen Kräfte im allgemeinen nicht erfüllt ist, wird  $L_Z$  sowohl von ihrer Verschiedenheit als auch von dem Mischungsverhältnis abhängen.

Über die Art dieser Abhängigkeit können wir bei der geringen Kenntnis der zwischenmolekularen Kräfte heute noch nichts aussagen, wir wollen daher zunächst für unsere weiteren Betrachtungen die  $L_{G}$ -Werte als konstant annehmen.

Die in den flüssigen Phasen vorhandenen zwischenmolekularen Kräfte, welche die Kondensation der Dämpfe und damit zugleich die  $L_Z$ -Werte bedingen, haben ihr Maß in den Verdampfungswärmen  $\lambda^o$ . Wenn wir ein ideales Gas von der Konzentration, die der betreffende Stoff in der flüssigen Phase hat, bis zu seiner Sättigungskonzentration in der Gasphase ausdehnen, so wäre die gewonnene Arbeit:

$$A_{\rm max} = R T \ln \frac{c_{\rm fl}}{c_{\rm g}} = R T \ln L_Z. \label{eq:amax}$$

Wenn sich der Dampf eines realen Stoffes bis zu seiner Kondensation in die flüssige Phase als ideales Gas verhalten würde, so würde  $RT \ln L_Z$  das Arbeitsäquivalent einer Verdampfungswärme sein. Da wir aber bei der Kondensation mit starken Abweichungen von den Gasgesetzen zu rechnen haben, so sind die Verdampfungswärmen ganz wesentlich größer. Für unsere Zwecke wäre es von größter Bedeutung, wenn eindeutige Beziehungen zwischen den Verdampfungswärmen, den Dampfdrucken und damit den  $L_Z$ -Werten vorliegen würden. Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung liefert nur den Zusammenhang zwischen den Verdampfungswärmen und den Dampfdruckänderungen mit der Temperatur. Trotz größter Bemühungen zahlreicher Forscher ist es aber bis heute nicht gelungen, eindeutige Beziehungen zwischen den Verdampfungswärmen und den Dampfdrucken herzustellen^1).

Zu einer für uns brauchbaren Beziehung von allerdings nur praktischer Bedeutung gelangen wir auf folgendem Wege: Wenn wir einen gegebenen Stoff A mit einem zweiten ihm gegenüber indifferenten Stoff B vermischen, so werden sich im allgemeinen die Verdampfungswärmen beider Stoffe und damit auch ihre  $L_Z$ -Werte ändern. Messungen über die Verdampfungswärmen der Stoffe aus ihren Gemischen liegen kaum vor und sind auf experimentellem Wege auch nur schwierig zu beschaffen  $^2$ ). Andererseits aber liegen zahlreiche Messungen über die Zusammensetzungen von koexistierenden flüssigen und gasförmigen Phasen vor, so daß wir in diesen Fällen ohne weiteres die  $L_Z$ -Werte in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis berechnen können. Wenn nun die Berechnungen eine Unabhängigkeit der  $L_Z$ -Werte vom Mischungsverhältnis ergeben, so erscheint mit einiger An-

Siehe hierzu die Arbeiten von K. L. Wolf und seiner Schule.
 Siehe hierzu H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 82.

näherung der Schluß berechtigt, daß auch die molaren Verdampfungswärmen und damit die zwischenmolekularen Kräfte unverändert geblieben sind. In diesem Sinne wollen wir im folgenden von den experimentell ermittelten  $L_z$ -Werten auf die zwischenmolekularen Kräfte schließen. Für chemisch gegeneinander indifferente Stoffe felgt aus einer Unabhängigkeit der Lz-Werte vom Mischungsverhältnis zugleich die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes.

#### Die durch die chemischen Reaktionen zwischen beiden Komponenten bedingten Lösungskräfte.

Sobald sich den zwischenmolekularen Kräften chemische Reaktionen überlagern, werden diese die Konzentrationen der unverbundenen Moleküle in der Lösung erniedrigen. Da nun die Konzentrationen in der Gasphase denen der unverbundenen Moleküle in der Flüssigkeitsphase proportional sind, so bedingt der Eintritt chemischer Reaktionen eine weitere zusätzliche Lösungskraft, welche den Stoff ebenfalls in die Lösung hineinzieht. Wir wollen diese durch die ehemische Reaktion bedingte Lösungskraft mit  $L_R$  bezeichnen und erhalten:

 $L_R = \frac{\text{Anfangskonzentration in der L\"osung}}{\text{Gleichgewichtskonzentration in der L\"osung}}\,.$ 

Da nun unter der Voraussetzung einer monomolekularen Reaktion die Anfangskonzentration in der Lösung  $= n_A$  und die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung =  $n_A - n_3/1 - n_3$  ist, so erhalten wir:

$$egin{align} L_{R(A)} = rac{n_A \cdot (1 - n_{
m s})}{n_A - n_{
m s}}, \ & (15\,{
m a}) \ & \ L_{R(B)} = rac{n_B \, (1 - n_{
m s})}{n_B - n_{
m s}}. \ & (15\,{
m b}) \ & \ \end{array}$$

$$L_{R(B)} = \frac{n_B (1 - n_3)}{n_B - n_3}$$
 (15b)

 $L_R$  hängt somit einerseits von der K-Werten, andererseits von den Molenbrüchen ab.

#### Die Gesamtverteilungszahl als Kombination der $L_R$ - und $L_Z$ -Werte.

Wir wollen nunmehr die durch die zwischenmolekularen Kräfte und die durch die chemischen Reaktionen hervorgerufenen Verteilungszahlen miteinander kombinieren. Für  $L_z$  erhielten wir bei indifferenten Stoffen den Audsruck:

$$L_Z = \frac{\text{Konzentration in der Flüssigkeitsphase}}{\text{Konzentration in der Gasphase}} = \frac{c_{\text{fl}}}{c_{\text{g}}} \,. \tag{16}$$

Da wir zunächst annehmen wollen, daß  $L_z$  konzentrationsunabhängig ist, so gilt diese Beziehung für jede Konzentration, also auch für die nach Eintritt der Reaktion im Gleichgewicht vorhandene. Wir können demnach auch setzen:

 $L_Z\!=\!rac{{
m Gleichgewichtskonzentration\ der\ unverbundenen\ Moleküle\ in\ der\ Lösung}}{{
m Konzentration\ in\ der\ Gasphase}}$ 

Kombinieren wir mit diesem Ausdruck die für  $L_R$  aufgestellte Gleichung, so ergibt sich als ein Maß für die insgesamt resultierende Lösungskraft die Gesamtverteilungszahl L:

$$L = L_R \cdot L_Z = \frac{\text{Anfangskonzentration in der L\"osung}}{\text{Konzentration in der Gasphase}} = L_Z \cdot \frac{n_A (1 - n_3)}{n_A - n_3}. \quad (17)$$

Die Gesamtverteilungszahl L trägt der kombinierten Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte und der chemischen Reaktionen Rechnung.

Die nach Gleichung (15) berechneten  $L_R$ -Werte gelten unter der Voraussetzung einer monomolekularen Reaktion zwischen A und B. Wenn statt dessen Reaktionen in anderen Verhältnissen erfolgen, so erhalten wir für  $L_R$  andere Ausdrücke, die sich von Fall zu Fall aus dem jeweils vorliegenden Reaktionsmechanismus berechnen lassen. Einer Veränderung der  $L_R$ -Werte durch Eintritt anderer Reaktionen können wir somit Rechnung tragen. Leider liegen die Verhältnisse weniger günstig hinsichtlich der Berechnung der  $L_Z$ -Werte in Abhängigkeit von einer Änderung der zwischenmolekularen Kräfte. Wenn wir auch diese berechnen könnten, würde dies bedeuten, daß wir die Dampfdrucke nicht nur der reinen Stoffe, sondern auch von Stoffgemischen voraus berechnen könnten, wovon wir noch weit entfernt sind.

Um die Bedeutung der Lösungskräfte anschaulich zu machen, überlege man sich folgendes:

Die  $L_Z$ -Werte gelten auch für einheitliche Stoffe, sie werden =1, wenn in der flüssigen Phase die zwischenmolekularen Kräfte verschwinden, und wachsen mit ihrer Größe. Wenn ein Stoff A mit gegebenen zwischenmolekularen Kräften mit einem Stoff B mit gleichen zwischenmolekularen Kräften vermischt wird, so nimmt infolge der Vermischung seine Konzentration in der flüssigen Phase im Verhältnis der Verdünnung ab und im gleichen Verhältnis ändert sich seine Konzentration in der koexistenten Gasphase. Die  $L_Z$ -Werte sind in diesem Fall unabhängig vom Mischungsverhältnis. Vermischt man Stoffe mit ungleichen zwischenmolekularen Kräften, so ist  $L_Z$  dagegen vom Mischungsverhältnis abhängig.

Um die Bedeutung der  $L_R$ -Werte anschaulich zu machen, betrachten wir zunächst ihre Bedeutung bei Gemischen idealer Gase.

In den Reaktionsraum I der Abb. 6 werden  $n_1$ -Mole des Stoffes A und  $n_2$ -Mole des Stoffes B hineingebracht. Der Reaktionsraum habe zwei halbdurchlässige Wände, von denen die zum Raum II führende für das Gas A, die zum Raum III führende für das Gas B durchlässig sei. Im Gleichgewicht müssen die Konzentrationen der unverbundenen Moleküle A und B in dem Reaktionsraum I gleich den Konzentrationen in den Vergleichsräumen II und III sein.

Wenn wir nicht wissen, ob die in dem Reaktionsraum I miteinander vermischten Stoffe miteinander reagieren, so können wir durch die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen in den Vergleichsräumen II und III ohne weiteres erkennen, ob und in welchem Grade chemische Reaktionen stattgefunden haben. Bleiben die Gleich-

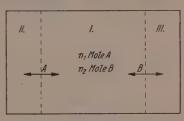


Abb. 6.

gewichtskonzentrationen in dem Gemisch gleich den Ausgangskonzentrationen, so sind die beiden Gase gegeneinander indifferent. Aus einer eintretenden Abnahme aber läßt sich errechnen, ob und in welchem Maße eine Reaktion stattgefunden hat. Durch die Verhältnisse der Anfangskonzentrationen zu den sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen sind die  $L_R$ -Werte bestimmt.

Wenn zwei Flüssigkeiten miteinander vermischt werden, werden wir in den meisten Fällen nicht in der Lage sein, zu entscheiden, ob und inwieweit die beiden Flüssigkeiten miteinander reagieren. Wir sehen nun, daß wir aus der Ermittlung der zu einem gegebenen Mischungsverhältnis gehörenden Sättigungskonzentrationen in der Gasphase entscheiden können, ob und in welchem Maße chemische Reaktionen stattgefunden haben. Wenn wir die Sättigungskonzentration in der Gasphase oder die ihnen proportionalen Sättigungsdrucke in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis im ganzen Mischungsbereich ermitteln, so können wir aus dem Verlauf der  $p_A$ - und  $p_B$ -Kurven den Reaktionsmechanismus und den K-Wert der Reaktion ermitteln.

## Die Berechnung der $L_R$ -Werte aus den p-Kurven und die Abweichungen von dem Raoultschen Gesetz.

Wir hatten für die  $L_R$ -Werte die Gleichungen (15) abgeleitet:

Anfangskonzentration in der Lösung

 $L_R = rac{ ext{Gleichgewichtskonzentration in der Lösung}}{ ext{Gleichgewichtskonzentration in der Lösung}}$ 

Die Anfangskonzentrationen sind hierbei direkt durch die Molenbrüche der miteinander zur Vermischung gelangenden Stoffe gegeben. Die Gleichgewichtskonzentrationen in der Lösung sind direkten Messungen nicht ohne weiteres zugänglich und können erst mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes nach den Gleichungen (8) und (9) berechnet werden. Aber unter der Voraussetzung konstanter, d. h. vom Mischungsverhältnis unabhängiger zwischenmolekularer Kräfte besteht zwischen den Konzentrationen in der flüssigen Phase und den Dampfdrucken Proportionalität. Wenn wir somit in Zähler und Nenner die Konzentrationen in der flüssigen Phase durch die Dampfdrucke ersetzen, heben sich die Proportionalitätsfaktoren heraus und wir erhalten:

 $L_{R(A)} = rac{n_A \cdot p_A^0}{p_A}, \qquad \quad L_{R(B)} = rac{n_B \cdot p_B^0}{p_B}.$ 

In diesen Ausdrücken sind die Zähler gleich dem Wert, der sich bei Indifferenz beider Stoffe ergeben würde, und  $p_A$  und  $p_B$  die bei dem gegebenen Mischungsverhältnis tatsächlich gemessenen Dampfdrucke.

Aus der Abb. 4, in der die Raoultsche Gerade und die unter Annahme bestimmter Reaktionsmechanismen berechneten  $p_A$ - und  $p_B$ -Werte eingezeichnet sind, können wir daher für jeden Molenbruch die  $L_R$ -Werte direkt als das Verhältnis der Ordinaten der Raoultschen Geraden und der errechneten Dampfdruckkurven ermitteln.

Um eine quantitative Übersicht über die Größe der  $L_R$ -Werte und ihrer Abhängigkeit von den K-Werten und den Molenbrüchen zu erhalten, sind die graphischen Darstellungen ungeeignet. In Tabelle 3 sind deshalb die nach Gleichung (15a) errechneten  $L_{R(A)}$ -Werte wiedergegeben; für den Stoff B ergeben sich für entsprechende Molenbrüche die gleichen Werte. Für  $L_{R(A)}$  ergibt sich für  $n_A \to 0$  der Grenzwert  $\lim_{n \to 0} L_{R(A)} = 1 + 1/K$ .

Bei der Betrachtung der Abhängigkeit von den Molenbrüchen lassen sich wieder, wie wir schon bei der Besprechung der p-Kurven gesehen haben, zwei Bereiche unterscheiden. Im Mischungsbereich  $n_A=1$  bis  $n_A=0.5$  sind die  $L_R$ -Werte relativ klein, sie ändern sich wenig mit dem Molenbruch und auch der Einfluß der Größe der K-Werte ist nur gering. Die  $L_R$ -Werte unterscheiden sich in diesem Konzentrationsbereich nur sehr wenig vom Wert 1, der bei Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes resultieren würde. Im Gebiet großer Molenbrüche läßt sich also an den  $L_R$ -Werten nur schwer entscheiden,

Tabelle 3.

	$K=10^{\circ}$	$K = 10^{-1}$	$K = 10^{-2}$	$K = 10^{-}$
$n_A$	$L_{R(A)}$	$L_{R(A)}$	$L_{R(A)}$	$L_{R(A)}$
0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
0.98	1.00	1.00	1.00	1.00
0.95	1.00	1.00	1.00	1.00
0.90	1.01	1.01	1.01	1.01
0.80	1.02	1.06	1.07	1.07
0.70	1.06	1.17	1.22	1.22
0.60	1.12	1.46	1.74	1.80
0.20	1.21	2.16	5.52	50.20
0.40	1.32	3.46	21.75	2000
0.30	1.46	5.17	41.22	4039
0.50	1.62	7.06	61.07	5928
0.10	1.80	9.01	81.18	8100
0.02	1.90	10.00	91.05	9000
0.05	1.96	10.61	97.05	9600
0.01	1.99	10.81	99.01	9800

ob eine Reaktion eingetreten ist oder nicht. Im Gegensatz hierzu ist dies im Bereich  $n_A\!=\!0$ 5 bis  $n_A\!=\!0$  ohne weiteres möglich. In diesem Konzentrationsbereich weichen die  $L_R$ -Werte für verschiedene Molenbrüche und für verschiedene K-Werte sehr weit voneinander und von der Zahl 1 ab, so daß sich aus dem Gang der  $L_R$ -Werte mit abnehmendem Molenbruch und aus der Größenordnung der  $L_R$ -Werte Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und den K-Wert ziehen lassen.

Wir müssen noch auf folgendes aufmerksam machen. Solange wir uns im Gebiet verdünnter Lösungen befinden, also etwa im Gebiet  $n_A=0$  bis  $n_A=0.05$ , nehmen die  $L_R$ -Werte einen angenähert linearen Verlauf. Die Abweichungen von dem Grenzwert bei unendlicher Verdünnung sind in diesem Bereich dem Molenbruch proportional und betragen je Mol-% maximal  $2\,\%$ . Diese maximale Abweichung wird bei K-Werten < 0.01 erreicht und ist bei größeren K-Werten noch wesentlich geringer. Der Eintritt einer monomolekularen Reaktion kann also bei einer Konzentration von  $2\,\mathrm{Mol}_{-0.0}^{0.0}$  maximal nur eine Erniedrigung der Verteilungszahlen um  $4\,\%$ , bei  $5\,\mathrm{Mol}_{-0.0}^{0.0}$  um  $10\,\%$  bewirken  $^1$ ). Bei größeren Konzentrationen werden die Abweichungen, wie die Tabelle zeigt, merklich größer.

Wir sehen aus Tabelle 3 weiter, daß das Lösungsmittel in dem Bereich geringer Konzentrationen auch bei Eintritt einer monomole-

<sup>1)</sup> K. Fredenhagen, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 100.

kularen Reaktion angenähert dem Raoultschen Gesetz folgt. Hinsichtlich des gelösten Stoffes hat man dieses Verhalten dahin gedeutet, daß bei hinreichend verdünnten Lösungen der Verteilungssatz streng erfüllt sei. Die bei größeren Konzentrationen vorhandenen Abweichungen, welche ausnahmslos eine Verringerung der Verteilungszahl ergaben, wurden auf sekundäre nicht weiter berechenbare Einflüsse geschoben. In analoger Weise hat man die angenäherte Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes für das Lösungsmittel zu deuten gesucht. Wir werden im folgenden an der Durchrechnung einer Reihe von Beispielen zeigen, daß diese Ansichten nicht richtig sind, und daß der ganze Gang der Verteilungszahlen sowie auch der Dampfdruckerniedrigungen durch die von uns entwickelten Verteilungs- und Dampfdruckerniedrigungsfunktionen wiedergegeben wird, welche in dem Gebiet kleiner Konzentrationen eine Annäherung an diese einfachen Gesetze ergeben.

# Über den Zusammenhang zwischen den Gleichungen der p-Kurven, der Dampfdruckerniedrigungs- und Verteilungsfunktionen.

Da die p-Kurven der beiden Komponenten durch die bei der Vermischung eintretenden gegenseitigen Beeinflussungen bedingt sind, so folgt, daß man grundsätzlich die Gleichung der p-Kurve der einen Komponente aus der der anderen berechnen kann. Für den Fall, daß die Vermischung in einer gegenseitigen Verdünnung besteht, folgt für die p-Kurven:

$$p_A = n_A \cdot \text{const}_A \quad \text{und} \quad p_B = n_B \cdot \text{const}_B,$$
 (18)

wobei die Konstanten durch die Eigenschaften der reinen Komponenten gegeben und durch die Gleichungen definiert sind:

$$p_{A_{n=1}} = \operatorname{const}_A = p_A^0, \qquad p_{B_{n=1}} = \operatorname{const}_B = p_B^0.$$

Für den Fall des Eintrittes einer chemischen monomolekularen Reaktion entsprechen die p-Kurven den Gleichungen:

$$p_A = \frac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot \text{const}_A, \qquad p_B = \frac{n_B - n_3}{1 - n_3} \cdot \text{const}_B.$$
 (19)

Die Konstanten sind in gleicher Weise wie vorher definiert, während der Wert der variablen Faktoren von dem Mischungsverhältnis und den K-Werten der Reaktion abhängt.

Analoge Zusammenhänge zwischen den  $p_A$ - und  $p_B$ -Kurven müssen sich auch ergeben, wenn bei der Vermischung Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, nur daß wir den Wirkungs-

mechanismus dieser Kräfte noch nicht kennen und somit auch keine Gleichungen der resultierenden p-Kurven aufstellen können.

Die Gleichungen der p-Kurven geben zugleich die Beziehungen zwischen den durch die Molenbrüche gegebenen Konzentrationen in der Flüssigkeitsphase und den zugehörigen Dampfdrucken, d. h. die entsprechenden Verteilungsfunktionen wieder.

Im Falle der Volumen- und Energieadditivität sind nach Gleichung (18) die Dampfdrucke der Komponenten direkt den Molenbrüchen proportional.

Im Falle des Eintrittes einer monomolekularen Reaktion hat man zu berücksichtigen, daß die Konzentrationen in der Flüssigkeitsphase durch den Eintritt der Reaktion von  $n_A$  auf  $n_A-n_3/1-n_3$  bzw. von  $n_B$  auf  $n_B-n_3/1-n_3$  herabgedrückt werden, so daß die Gleichungen (19) resultieren.

Für die Dampfdruckerniedrigungsfunktionen folgen aus dem geradlinigen Verlauf der p-Kurven die Gleichungen:

$$\begin{split} \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} &= \frac{\text{const}_A - n_A \cdot \text{const}_A}{\text{const}_A} = 1 - n_A = n_B, \\ \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} &= \frac{\text{const}_B - n_B \cdot \text{const}_B}{\text{const}_B} = 1 - n_B = n_A, \end{split}$$

d. h. das RAOULTsche Gesetz.

Bei Eintritt einer monomolekularen Reaktion erhalten wir statt dessen folgende Gleichungen:

$$rac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = rac{ \cosh_A - rac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot \mathrm{const}_A}{\mathrm{const}_A} = rac{n_B}{(1 - n_3)}, 
onumber \ rac{p_B^0 - p_B}{p_B} = rac{ \mathrm{const}_B - rac{n_B - n_3}{1 - n_3} \cdot \mathrm{const}_B}{\mathrm{const}_B} = rac{n_A}{(1 - n_3)}.$$

Wenn wir mit f(n, k) eine Funktion bezeichnen, die die Abhängigkeit der Dampfdrucke von den Molenbrüchen und den Reaktionskonstanten wiedergibt, so folgen allgemein für die Beziehungen zwischen Verteilungs- und Dampfdruckerniedrigungsfunktion die Gleichungen

 $\begin{aligned} p &= (1 - f(n, k)) \text{ const,} \\ \frac{p^0 - p}{p^0} &= f(n, k). \end{aligned}$ 

Man sieht also, daß die Dampfdruckgleichungen der Komponenten binärer Systeme sowie ihre Verteilungs- und Dampfdruckerniedrigungsfunktionen nur verschiedene Ausdrucksformen des durch den Vermischungsvorgang bedingten Zusammenhanges zwischen den in Molenbrüchen ausgedrückten Zusammensetzungen der Lösung und den resultierenden Dampfdrucken sind 1).

Rechnet man die Dampfdrucke in Konzentrationen um, so erhält man für die Konstanten der obigen Gleichungen, die von uns mit L bezeichneten Verteilungszahlen. Im Fall der reinen Stoffe, bei denen die Verteilungszahlen nur von den zwischenmolekularen Kräften herrühren, werden diese Konstanten  $=L_Z$ . Den durch die Reaktion bedingten variablen Faktor haben wir mit  $L_R$  bezeichnet.

### Die zwischenmolekularen Kräfte und die Verdampfungswärmen.

Wenn bei der Vermischung zweier indifferenter Stoffe Mischungswärmen auftreten, welche ihre Ursache in der Änderung der zwischenmolekularen Kräfte haben, so muß sich dies auch in einer Änderung der Verdampfungswärmen äußern. Nehmen wir an, daß in einem bestimmten Fall die Verdampfungswärme  $\lambda_0$  der einen Komponente um  $\Delta\lambda$  verändert wird, so kann man unter der Annahme, daß alle anderen Faktoren unverändert bleiben, mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die hierdurch bedingte Dampfdruckänderung berechnen.

Tabelle 4.  $p^{0}=100~\mathrm{mm},~~T=293^{\circ}2^{\circ},~~\lambda_{0}~\mathrm{in~cal/Mol}.$ 

	$\lambda_0 = 10000$	$\lambda_0 = 7500$	$\lambda_0 = 5000$
± 1/2	$\mp \Delta p$	<i>∓ ∆ p</i>	$\mp \Delta p$
±1%	15.77	12.08	8·24
	18.70	13.70	9·00
± 1 º/00	1.72	· 1.30	0.85
	1.70	1.30	0.8

In Tabelle 4 sind hierfür einige Beispiele gegeben für einen Stoff, der bei Zimmertemperatur eine Verdampfungswärme  $\lambda_0 = 10\,000$ , 7500 oder 5000 cal/Mol und einen Dampfdruck  $p^0 = 100$  mm hat. Wenn sich die Verdampfungswärme um 1 % bzw.  $1^0/_{00}$  ändert, wie in Spalte 1 angegeben, so ändert sich der Dampfdruck um so viel Millimeter, wie in den folgenden Spalten wiedergegeben.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Für den Fall des geradlinigen Verlaufes der p-Kurven hat schon J. H. Hilde-Brand, Solubility of Non-Electrolytes (1936) S. 20 auf diese Zusammenhänge hingewiesen.

Man sieht aus der Tabelle, daß schon geringe Änderungen der Verdampfungswärme die Dampfdrucke außerordentlich weitgehend beeinflussen. Die Vergrößerung der Verdampfungswärme  $\lambda_0$  eines Stoffes A durch die Vermischung mit einem zweiten Stoff B mit ungleichen zwischenmolekularen Kräften von  $\lambda_0 = 10\,000$  cal/Mol, also um 1%, würde eine Erniedrigung des Dampfdruckes von  $p_A^0 = 100$  mm auf  $p_A = 84^\circ 23$  mm, also um 15°77 mm, zur Folge haben.

Bei Vermischung mit einem Stoff mit gleichen zwischenmolekularen Kräften, wobei die Verdampfungswärme unverändert bleibt, würde die gleiche Erniedrigung bei dem Molenbruch  $n_B\!=\!0^\circ 1577$  eintreten.

Die infolge einer Änderung der zwischenmolekularen Kräfte eintretenden Mischungswärmen können sowohl positiv wie negativ sein. Mischungswärmen, die auf chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten beruhen, können immer nur positiv sein. Zwischen den durch zwischenmolekulare Kräfte und den durch chemische Reaktionen bedingten Mischungswärmen bestehen auch in quantitativer Richtung große Unterschiede. Die ersteren sind in der Regel verhältnismäßig klein, während die letzteren, wie wir noch sehen werden, relativ große Beträge annehmen können. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden besteht ferner darin, daß die ersteren trotz ihrer Kleinheit die Dampfdrucke des als Lösungsmittel dienenden Stoffes weitgehend verändern können, während selbst sehr große Mischungswärmen, welche ihre Ursache in chemischen Reaktionen haben, nur geringe Änderungen des Dampfdruckes des im Überschuß befindlichen Stoffes zur Folge haben.

Während wir ferner die durch chemische Reaktionen hervorgerufenen Mischungswärmen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes rechnerisch erfassen können, können wir ähnliche Beziehungen für die durch Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte hervorgerufenen Mischungswärmen noch nicht aufstellen.

Wir gehen nun zur Besprechung der praktischen Beispiele über. Nach einer von J. P. Kuenen¹) gegebenen Zusammenstellung gehorcht nur das System Brombenzol Chlorbenzol exakt den Bedingsunggleichen (3), welche die Voraussetzung für die Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes bilden. Partialdruckmessungen für dieses System liegen nicht vor. Da aber die von Burwinkel²) bei 70° C

J. P. KUENEN, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen usw., Leipzig 1906, S. 142.
 BURWINKEL, Diss. Münster 1924.

gemessenen Gesamtdrucke eine Abweichung von der Geradlinigkeit zeigen, müssen wir schließen, daß das Raoultsche Gesetz bei 70° C auch für dieses System noch nicht erfüllt ist. Bei 100° C verlaufen die Gesamtdrucke geradlinig.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

 $L = {\rm Gesamtverteilungszahl} = \frac{{\rm Gesamtkonzentration~in~der~L\"osung}}{{\rm S\"attigungskonzentration~in~der~Gasphase'}}$ 

 $L_R={
m die\, durch\, die\, chemische\, Reaktion\, zwischen\, den\, Komponenten} \ {
m hervorgerufene\, Verteilungszahl,}$ 

 $L_R = rac{ ext{Gesamtkonzentration in der Lösung}}{ ext{Gleichgewichtskonzentration in der Lösung}}$ 

$$L_{R(A)} = rac{n_A (1 - n_s)}{n_A - n_s}, \qquad L_{R(B)} = rac{n_B (1 - n_s)}{n_B - n_s}, \ ext{oder} \qquad L_{R(A)} = rac{p_A^o \cdot n_A}{p_A} \quad ext{bzw.} \quad L_{R(B)} = rac{p_B^o \cdot n_B}{p_B} \quad ext{oder}$$

 $L_{\rm Z}{=}$  die durch die zwischenmolekularen Kräfte hervorgerufenen Verteilungszahlen

$$L_Z = \frac{L}{L_R} = \frac{ ext{Gleichgewichtskonzentration in der Lösung}}{ ext{Sättigungskonzentration in der Gasphase}}$$

#### Äthylenchlorid (A) - Benzol (B).

Bei dem System Äthylenchlorid Benzol sind die Abweichungen von den Bedingungsgleichungen (3) nur gering. Nach Angaben von S. Young<sup>1</sup>) beträgt die beim Mischen molarer Mengen eintretende Volumenkontraktion 0 34  $^{\circ}_{0}$ . Von E. BAUD  $^{2}$ ) wird die Mischungswärme beim Molenbruch  $n_{\rm B}=0.26$  mit -17.5 cal/Mol angegeben.

Tabelle 5. Äthylenchlorid (A) — Benzol (B).  $T=49.99^{\circ}$  C.  $V_{A}^{0}=78.8$  V  $_{B}^{0}=88.9$ .

$n_B$	$p_A$	$p_B$	· L <sub>A</sub>	$L_B$	$L_{R(A)}$	$L_{R(B)}$
0.0000	236.5	-	924		_	
0.0794	217.2	21.5	1070	930	1.00	0.89
0.0811	216.2	22.1	1070	927	1.00	0.88
0.2458	178.1	66.0	1040	918	1.00	1.00
0.2558	178.1	65.7	1030	957	0.99	1.04
0'3434	154.9	92.5	1030	/904	1.00	0.88
0.4766	124.6	127.4	982	896	0.99	1.00
0 = 0 = 0	123.1	128.2	1010	893	1.00	1.00
0.4785	99.2	155.8	992	884	0.99	1.00
0.5835	98.6	156.1	995	884	1.00	1.00
0.5844	70°5	188.2	985	869	1.00	1.00
0.7021		189.8	988	869	1.00	1.00
0.7073	69.3		1070	841	1.11	0.99
0.8500	32.0	231.6		842		
1.0000	_	268.0	mauro	044		

<sup>1)</sup> S. Young, Fractional Distillation 1903. 2) E. Baud, Bull. Soc. Chim. IV. 17 (1915) 333.

Wie Tabelle 4 und Abb. 7 zeigen, ist das Raoultsche Gesetz bei diesem System mit großer Annäherung erfüllt. Die Spalten 4 und 5 enthalten die  $L_{A^-}$  und  $L_{B^-}$ Werte. In den Spalten 6 und 7 sind die  $L_{R(A)^-}$  und  $L_{R(B)^-}$ Werte wiedergegeben, die als das Verhältnis des Raoultschen Dampfdruckes zum tatsächlich gemessenen errechnet wurden.

Strenge Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes würde erfordern, daß die  $L_R$ -Werte für beide Stoffe und im ganzen Konzentrationsbereich stets gleich 1 sind, und daß die L-Werte im ganzen Mischungsbereich den gleichen Wert haben. Wie man sieht, sind die  $L_R$ -Werte tatsächlich nur sehr wenig vom Wert 1 verschieden. Hieraus folgt

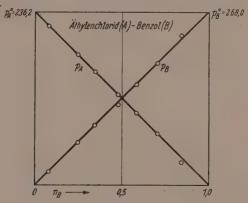


Abb. 7. Dampfdrucke bei 49'99° C.

aber, daß die Gesamtverteilungszahl L mit den  $L_Z$ -Werten identisch wird, d. h. daß die Lösungskräfte bei diesem System allein durch die zwischenmolekularen Kräfte verursacht sind. Die Abweichungen sind auf keinen Fall größer als der vorliegenden Meßgenauigkeit der Partialdrucke¹) entspricht. Andererseits erhebt sich die Frage, ob bei flüssigen Lösungen überhaupt strenge Volumen- und Energieadditivität erwartet werden kann, es sei denn für den Fall, daß  $V_A^0 = V_B^0$  und  $L_A = L_B$  sind. Da aber bisher nur wenige Messungen vorliegen, die zudem noch mit erheblichen Fehlern behaftet sind, läßt sich diese Frage nicht eindeutig entscheiden. Immerhin läßt sich aus den vorliegenden Untersuchungen folgern, daß das Raoultsche Gesetz um so besser erfüllt ist, je mehr  $\Delta V$  und  $\Delta U$  sich dem Wert 0 nähern.

<sup>1)</sup> v. Zawidski, Z. physik. Chem. 35 (1900) 148.

#### Aceton (A) - Chloroform (B).

Wir gehen nun zu der Besprechung eines Systems über, das den Bedingungsgleichungen (10) und (11) gehorcht, bei dem also zwischen den Komponenten eine Verbindungsbildung erfolgt und bei dem die bei der Vermischung eintretenden Volumen- und Energieänderungen den Gleichungen genügen:  $\Delta V = n_3 \cdot v_{AB}$ ,

$$\Delta U = n_3 \cdot Q$$
.

Das System Aceton—Chloroform scheint diesen Bedingungsgleichungen weitgehend zu gehorchen. In Abb. 8 sind die p-Werte des Systems  $^1$ ) graphisch dargestellt, während die Tabellen 6 und 7 die Zahlenwerte wiedergeben.

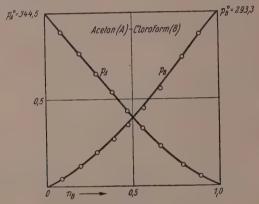


Abb. 8. Dampfdrucke bei 35'17° C.

Tabelle 6.  $T = 35.17^{\circ} \text{ C}$ .  $v_A^0 = 75.20$ .  $v_B^0 = 81.75$ .

$n_B$	$p_A$	$p_B$	$L_A$	$L_B$	$L_{R(A)}$	$L_{R(B)}$	$n_3$	K	$L_{Z(A)}$	$L_{Z(B)}$
0.000 0.089 0.194 0.292 0.386 0.470 0.560 0.659 0.788	344*5 306*7 263*3 224*2 185*8 149*3 113*7 78*3 39*2	14·1 34·2 56·3 80·5 105·3 133·2 166·7 217·5	745 753 772 787 820 876 948 1056 1300	1595 1423 1292 1185 1096 1024 958 870	1.00 1.02 1.05 1.09 1.14 1.22 1.33 1.50 1.87	1.86 1.66 1.52 1.40 1.31 1.23 1.16 1.06	0.043 0.087 0.124 0.152 0.173 0.192 0.211 0.174	0°962 0°963 0°908 0°839 0°739 0°589 0°351 0°164 0°438	745 738 735 722 719 718 713 704 695 690	857 857 850 846 837 833 826 820 812
0.890 1.000	17.2	257·5 293·3	1532	820 799	2.22	1.00 1.00	0.074	0.400		799

J. v. Zawidski, Z. physik. Chem. 35 (1900) 177 und E. Beckmann und O. Faust, Z. physik. Chem. 89 (1915) 235.

In den Spalten 4 und 5 sind die  $L_{A^-}$  und  $L_{B^-}$ Werte des Systems als Quotienten aus den Konzentrationen in Flüssigkeits- und Gasphase errechnet<sup>1</sup>). Sie weisen einen starken Gang auf und zeigen, daß der Verteilungssatz für dieses System nicht gilt. Die in den Spalten 6 und 7 wiedergegebenen  $L_{R(A)^-}$  und  $L_{R(B)}$ -Werte sind aus den gemessenen Dampfdrucken berechnet. Sie sind von dem Wert 1 weit verschieden und zeigen, daß das RAOULTsche Gesetz für dieses System keine Gültigkeit hat. Die Spalten 10 und 11 enthalten die  $L_{Z(A)^-}$  und  $L_{Z(B)}$ -Werte. Diese Zahlen sind im wesentlichen konstant, woraus folgt, daß sich die zwischenmolekularen Kräfte nur wenig ändern. Hieraus folgt aber weiter, daß die Abweichungen der Dampfdruckkurven von der Geradlinigkeit im wesentlichen durch eine Reaktion zwischen den beiden Komponenten verursacht sind.

Aus den  $L_R$ -Werten wurden nach Gleichung (15a) die  $n_3$ -Werte und weiter die K-Werte der Reaktion berechnet. Tabelle 6 gibt die von Zawidski bei 35°17° gemessenen Werte wieder. Die aus diesen Werten errechneten K-Werte weisen merkliche Schwankungen auf.

Tabelle 7a.  $t=28.15^{\circ}$  C.

Tabelle 7b.  $t=40.40^{\circ}$  C.

$n_B$	$L_{R(A)}$	$n_3$	K	$n_B$	$L_{R(A)}$	$n_3$	K
0.8	2.23	0.0577	0.655	0.9	2.07	0.0543	0.753
0.8	1.95	0.1082	0.654	0.8	1.83	0.1018	0.750
0.7	1.69	0.1489	0.665	0.7	1.61	0.1397	0.747
0.6	1.47	0.1757	0.657	0.6	1.42	0.1647	0.745
0.2	1.29	0.1855	0.655	0.2	1.26	0.1711	0.763
0.4	1.17	0.1798	0'643	0.4	1.15	0.1636	0.754
0.3	1.08	0.1473	0.672	0.3	1.07	0.1324	0.828
0.5	1.03	0.1043	0.713	0.5	1.03	0.1043	0.713
0.1	0.80			0.1	1:01	0.0818	

Tabelle 7 c.  $t=55^{\circ}1^{\circ}$  C.

$n_B$	$L_{R(A)}$	$n_3$	K
0.9	1.85	0.0486	0.944
0.8	1.64	0.0889	0.974
0.7	1.47	0.1202	0.984
0.6	1.33	0.1418	0.975
0.2	1.21	0.1480	0.980
0.4	1.12	0.1430	0.942
0.3	1.06	0.1215	0.954
0.5	1.03	0.0728	0.980
0.1	1.01	0.0209	0.940

Die zur Berechnung nötigen Dichten wurden einer Arbeit von J. C. Hubbard,
 physik. Chem. 74 (1910) 222, entnommen.

Die Tabellen 7a bis 7c enthalten die späteren Messungen von Beckmann und Faust, die bei den Temperaturen 28'15°, 40'4° und 55'1° ausgeführt wurden¹). Aus diesen Messungen ergeben sich K-Werte mit sehr guter Übereinstimmung.

$$K_{28^{\circ}15} = 0.65$$
  $K_{40^{\circ}4} = 0.75$   $K_{55^{\circ}1} = 0.97$ .

Unter Anwendung der VAN 'T HOFFschen Formel ergeben sich hieraus durch Kombination der K-Werte bei der 1. und 2. — der 1. und 3. und der 2. und 3. Temperatur für die Wärmetönungen die Werte:

2260, 2950 und 3570 cal.

Die Abweichungen sind erheblich, dürften aber innerhalb der Fehlergrenzen liegen, welche den zugrunde liegenden Messungen anhaften.

Direkte Messungen der Mischungswärmen liegen von G.C.SCHMIDT und F. Hollenberg?) bei 14° C und von Hirobe3) bei 25° C vor und sind in den Tabellen 8 und 9 und in Abb. 9 wiedergegeben. Die Messungen der beiden Autoren sind nicht direkt miteinander vergleichbar. H. HIROBE hat nach einer adiabatischen Methode gemessen, so daß seine Mischungswärmen sich tatsächlich auf die angegebene Temperatur von 25° C beziehen. Bei den Schmidt-Hollen-BERGschen Messungen wurden die Temperaturerhöhungen bei der Vermischung bestimmt, wenn sich die Ausgangssubstanzen auf der Temperatur 14° C befanden. Die von SCHMIDT und HOLLENBERG gemessenen Mischungswärmen entsprechen also nicht den  $n_3$ -Werten der Ausgangs-, sondern der sich einstellenden Endtemperatur. In der Tabelle 9. die die Schmidt-Hollenbergschen Messungen wiedergibt, sind deshalb die bei den verschiedenen Mischungsverhältnissen beobachteten Temperaturerhöhungen  $\varDelta t$  wiedergegeben. Da beim Molenbruch 0.5 eine Temperaturerhöhung von angenähert 12° gefunden wurde, so daß die Endtemperatur tatsächlich 26° beträgt, hätten Schmidt und Hollenberg bei n=05 angenähert gleichen Mischungswärmen wie HIROBE bei 25° C finden müssen. In Wirklichkeit weichen die Werte erheblich voneinander ab. Den Versuchsbedingungen nach kommt den Hirobeschen Werten die größere Genauigkeit zu, weshalb wir uns im folgenden auf sie beziehen.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Für diese Temperaturen sind keine  $L_A$ - und  $L_B$ -Werte errechnet worden, da die erforderlichen Dichten bei den entsprechenden Temperaturen nicht gemessen wurden. <sup>2)</sup> G. C. Schmdt, Z. physik. Chem. 121 (1926) 238 und F. Hollenberg, Diss. Münster 1913. <sup>3)</sup> H. Hirobe, J. Fac. Chem. Science Imp. Univ. Tokyo (I) (1926).

Tabelle 8. Aceton (A) — Chloroform (B).  $t=25^{\circ}$  C.

$n_B$	$Q_M$	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$
0.2481	278.8	370.79	1123.7
0.3967	409.7	679.10	1032.7
0.4578	446.3	823.13	974.9
0.5004	459.0	918.73	917:3
0.5476	471.5	1042.2	861.0
0.6486	454.1	1292.2	700.1
0.6981	424.2	1405.1	607.7
0.7558	375.9	1539.3	497.4
0.9808	37.9	1973.4	. 38.6

Tabelle 9.  $t=14^{\circ}$  C.

$n_R$	$Q_M$	$Q_{M(A)}$	$Q_{M(B)}$	Δt
	- 3-2			4.0
0.0514	73.0	76.96	1420.2	,1.8
0.1083	165.0	185.03	1523.5	3.2
0.1724	261.5	315.97	1516.8	5.3
0.2450	382.0	505.96	1559.8	7.7
0.3264	493.0	731.66	1510.0	9.9
0.4218	578.0	999.65	1370.3	11.3
0.5320	606.0	1294.9	1139.0	12.3
0.6600	552.0	1623.5	836.36	11.7
0.8140	366.1	1968.2	449.75	7.2

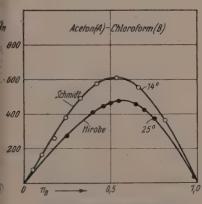


Abb. 9a. Mischungswärmen ( $Q_{M}$ ).

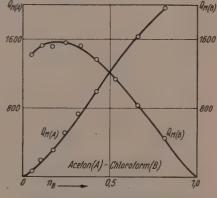


Abb. 9b.  $Q_{M(A)}$ - und  $Q_{M(B)}$ -Kurve bei 14° C.

Aus den bei verschiedenen Molenbrüchen bestimmten Mischungswärmen kann man den K-Wert der Reaktion errechnen. Bei den vorliegenden Meßgenauigkeiten lassen sich den gemessenen Mischungswärmen K-Werte beträchtlich verschiedener Größe anpassen. Legt

man den von Beckmann und Faust bei 28° errechneten K-Wert von 0.65 zugrunde, so erhält man aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} n_{3} &= \frac{Q_{M}}{Q} \\ 0.65 &= \frac{(n_{A} - n_{3}) \cdot (n_{B} - n_{3})}{n_{3}(1 - n_{3})} \end{aligned}$$

und

für die verschiedenen Molenbrüche die in Tabelle 10 wiedergegebenen Q-Werte.

rabene	. 10.
$n_B$	$Q = \frac{Q_{\mathcal{A}}}{n_3}$
0.2481	3083
0.3967	2929
0.4578	2776
0.5004	2743
0.5476	2710
0.6486	2481
0.6981	2426
0.7558	2328
0.9808	2145

Die Werte zeigen dieselbe Größenordnung wie die aus den verschiedenen K-Werten nach der van 't Hoffschen Formel berechneten, weisen aber einen erheblichen Gang auf.

Betrachtet man die graphische Darstellung der Mischungswärmen (Abb. 9a und 9b), so sieht man, daß die Kurven nicht symmetrisch verlaufen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich über die Wärmetönung der Reaktion zwischen den beiden Komponenten eine zweite überlagert, die auf eine Änderung der zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen ist. Bei der unzureichenden Genauigkeit der vorliegenden Messungen läßt sich eine Entscheidung hierüber jedoch nicht treffen.

Faßt man alle vorliegenden Messungen zusammen, so wird man dem Ergebnis zustimmen müssen, zu dem alle Autoren gelangt sind, welche sich mit diesem System beschäftigt haben, nämlich, daß sich sowohl die p-Kurven wie auch die Mischungswärme des Systems im wesentlichen durch den Eintritt einer chemischen Reaktion zwischen den Komponenten deuten lassen. Die von J. P. KUENEN und ROBSON 1) gemessene Schmelzpunktskurve sowie die Messungen der Dichte und Molrefraktionen von J. C. Hubbard 2) bestätigen dies Ergebnis.

<sup>1)</sup> J. P. KUENEN und ROBSON, Philos. Mag. 6, 4 (1902) 116.

<sup>2)</sup> J. C. Hubbard, Z. physik. Chem. 74 (1910) 207.

#### Äthyläther (A) - Chloroform (B).

Die Gesamtdrucke des Systems sind bei der Temperatur 33'25° von Kohnstamm und van Dalfsen¹) und bei den Temperaturen 60°, 80° und 100° von F. Dolezalek²) gemessen worden. In der Abb. 10 sind die für die Temperatur von 33'25° von Dolezalek aus den Gesamtdrucken berechneten Teildruckkurven wiedergegeben, die erheblich von den Raoultschen Geraden abweichen. Unter der Annahme, daß zwischen Äther und Chloroform eine Verbindung im Verhältnis

1:1 mit einer von der Temperatur abhängigen Massenwirkungskonstanten erfolgt, erhält Dolezalek gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und errechneten Werten.

Die Mischungswärmen des Systems sind von D. B. MacLeod) bei den Temperaturen 3°, 15° und 24° und von H. Hirobe 4) bei 25° gemessen. Die Messungen sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da Hirobe adiabatisch gemessen hat, während MacLeod die bei der Vermischung ein-

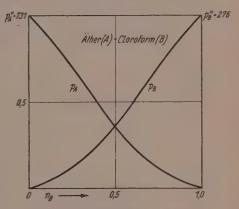


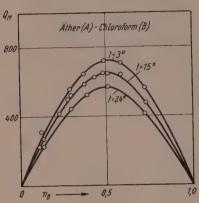
Abb. 10. Dampfdrucke bei 33°25° C.

tretenden Temperaturerhöhungen bestimmte. Nach den von MacLeod angegebenen spezifischen Wärmen der entstehenden Mischungen läßt sich berechnen, daß beim Molenbruch 0°5 die Temperaturen von 3° auf 19°7°, von 15° auf 31°3° und von 24° auf 39°1° anstiegen. Die für den Molenbruch 0°5 angegebenen Mischungswärmen beziehen sich also jeweils auf diese Endtemperaturen. Die auf 1 Mol Gemisch umgerechneten Mischungswärmen sind in Abb. 11 graphisch dargestellt. Der Kurvenverlauf ist im wesentlichen symmetrisch.

Sowohl MacLeod als auch Hirobe haben aus den Mischungswärmen K-Werte von sehr guter Konstanz berechnet, wobei sich die von MacLeod berechneten K-Werte auf eine andere Einheit beziehen und deshalb auf 1 g Mol-Gemisch umgerechnet werden mußten.

KOHNSTAMM und VAN DALFSEN, Proc. Akad. Wetenschapen, Amsterdam
 (1901) 156.
 F. DOLEZALEK, Z. physik. Chem. 83 (1913) 45.
 D. B. MACLEOD, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 596.
 H. HIROBE, a. a. O., 155.

In Tabelle 11 sind die aus den Mischungswärmen dieser beiden Autoren mit den von Dolezalek aus den Dampfdrucken berechneten K-Werten zusammengestellt.



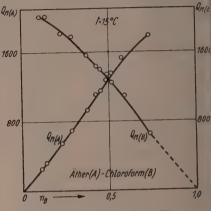


Abb. 11a. Mischungswärmen  $(Q_M)$ .

Abb. 11b.  $Q_{M(A)}$ - und  $Q_{M(B)}$ -Kurve.

Tabelle 11.

Ī	$t^0$	K	berechnet	aus
	19.7	0.41	Mischungswärmen	(MacLeod)
	20.0	0.34	Dampfdrucke	(DOLEZALEK) ·
	25.0	0.20	Mischungswärmen	(HIROBE)
	31.3	0.52	Mischungswärmen	(MacLeod)
	33.25	0.42	Dampfdrucke	(DOLEZALEK)
	39.1	0.69	Mischungswärmen	(MacLeod)
	60.0	1.00	Dampfdrucke	(DOLEZALEK)

In Anbetracht der den Messungen anhaftenden Fehlerquellen und der Berechnung der K-Werte einerseits aus Mischungswärmen, andererseits aus Dampfdrucken ergibt sich befriedigende Übereinstimmung und damit eine Bestätigung des Schlusses, daß sowohl die Dampfdruckerniedrigungen als auch die Mischungswärmen durch eine Verbindungsbildung zwischen den Komponenten verursacht werden.

In weiterer Bestätigung dieses Schlusses hat F. DOLEZALEK<sup>1</sup>) nachgewiesen, daß sich auch die Dichten, Molrefraktionen, spezifischen Wärmen und Viscositäten dieses Systems unter der Annahme berechnen lassen, daß neben den unveränderten Molekülen der Aus-

<sup>1)</sup> F. Dolezalek und A. Schulze, Z. physik. Chem. 83 (1913) 45.

gangsstoffe noch eine gewisse von der Temperatur abhängige Anzahl von Molekülen der Anlagerungsverbindung vorhanden ist.

Schließlich konnte Dolezalek die angenommene Äther-Chloroformverbindung im festen Zustand durch fraktioniertes Ausfrieren isolieren. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 80°C, also 30° oberhalb des Schmelzpunktes des reinen Äthers.

### Wasser (A) - Ammoniak (B).

Die p-Werte dieses Systems sind für die Temperaturen 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50° und 60° von E. Ph. Perman¹) gemessen. In der Abb. 12 sind die Ergebnisse für 0° bis 60° graphisch dargestellt. In

der Abb. 12 sind im Gegensatz zu den übrigen Dampfdruckkurven nicht die Relativwerte, sondern die direkt gemessenen Dampfdrucke eingezeichnet. Der Sättigungsdruck  $p_{NH_a}^0$  des Ammoniaks bei 0°C beträgt 3221 mm; der größte bei 0°C gemessene Dampfdruck  $p_{NH_2}$  des Ammoniaks beim Molenbruch  $n_{\rm B} = 0.239$  beträgt 116.6 mm, so daß wir für  $p_{NH_2}/p_{NH_2}^0$  den Wert 0.0362 erhalten, der zeichnerisch nicht mehr darstellbar ist. Nach dem RAOULTschen Gesetz müßte sich bei diesem Molenbruch der Wert 0'239 ergeben. Die  $p_{NH}$ -Kurve liegt somit weit unterhalb der RAOULT-

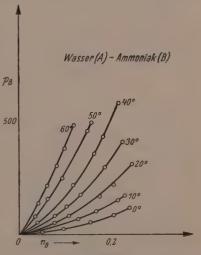


Abb. 12.  $p_{NH_3}$ -Kurven bei verschiedenen Temperaturen.

schen Geraden, so daß wir es also bei diesem System mit erheblichen Lösungskräften zu tun haben. Der Verlauf der relativen Dampfdrucke würde im übrigen ungefähr der in Abb. 13 für die Flußsäure gezeichneten Kurve entsprechen.

Aus den in den Tabellen 12 berechneten L-Werten 2) geht hervor, daß die L-Werte mit wachsendem Mischungsverhältnis stark abnehmen, und daß somit das Ammoniak dem Verteilungssatz nicht genügt.

E. Ph. Perman, J. chem. Soc. London 83, 2 (1903) 1168.
 Dichten: Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. 23 (1926) 60.

Tabelle 12a.  $t=0^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_B$ .	$L_B$	$L_{R(B)}$	, n <sub>3</sub>	K	$L_{Z(B)}$
0.0498	11.4	4060	14.1	0.0464	0.0694	288
0.0963	24.8	3550	12.5	0.0893	0.0701	284
0.1545	51.3	2700	9.7	0.1393	0.0892	278
0.5023	82.2	2210	8:0	0.1844	0.0848	276
0.2391	116.6	1810	6.6	0.2104	0.0951	274
				Mittelwert:	0.0818	

Tabelle 12b.  $t=10^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_B$	$L_B$	$L_{R(B)}$	$n_3$	K	$L_{Z(B)}$
0:0439	16.5	2560	12.27	0.0402	0.0809	209
0.0870	37.2	2220	10.78	0.0796	0.0845	206
0.1294	64.2	1890	9.30	0.1171	0.0896	203
0°1664	95.1	1630	: 8.07	0.1488	0.0946	202
0.2148	149'2	1320	6.64	0.1886	0.1023	199
0.5281	169.8	1230	6.19	0.1986	0.1064	199
				Mittelwer	t: 0.0931	

Tabelle 12c.  $t=19.9^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_B$	$L_B$	$L_{R(B)}$	$n_{\hat{s}}$	K	$L_{Z(B)}$
0.0441	27.4	1610	10.35	0.0399	0.101	155
0:0685	45.8	1480	9.61	0.0619	0.099	154
0.0690	46.0	1480	9.64	0.0623	0.100	154
0.0814	56.2	1420	9.31	0.0733	0.101	153
0.1068	80.6	1290	8.21	0.0955	0.104	152
0.1131	86.3	1270	8.43	0.1011	0.104	151
0.1745	166.1	1000	6.74	0.1524	0.112	149
0.2031	215.6	890	6.06	0.1754	0.119	146
0.2441	302.4	750	-5.20	0.2070	0.124	144
				Mittelwer	t 0:107	

Tabelle 12 d.  $t = 30.09^{\circ} \text{ C/}$ 

$n_B$	$p_B$	$L_B$	$L_{R(B)}$	$n_3$	K	$L_{Z(B)}$
0.0412	41.2	1020	8.96	0.0370	0.116	114
0.0783	86.3	928	8.07	0.0693	0.119	115
0.1026	120.0	857	7.60	0.0903	0.121	113
0.1341	175.0	761	6.81	0.1167	0.126	112
0.1860	290.2	628	5.70	0.1585	0.135	110
0.1868	291.1	628	5.70	0.1593	0.134	110
0.2244	404.06	537	4.93	0.1874	0.143	109

Mittelwert: 0.128

Tabelle 12e.  $t=40^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_B$	$L_B^+$	$L_{R(B)}$	$n_3$	K	$L_{Z(B)}$
0.0400	61.1	687	7.63	0.0349	0.140	90.0
0.0775	133.0	604	6.79	0.0668	0.147	89.0
0.1163	218.5	547	6.20	0.0994	0.148	88.2
0.1631	353.6	467	5.38	0.1369	0.155	86.8
0.1815	427.7	427	4.95	0.1503	0.164	86.3
0.2180	576.1	377	4.41	0.1773	0.169	85.5
				Mittelwer	t: 0'154	

Tabelle 12f.  $t=50^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_B$	$L_B$	$L_{R(B)}$	$n_3$	K	$L_{Z(B)}$
0.0344	79.1	473	6.69	0.0297	0.162	70.7
0.0622	151.3	441	6.27	0.0528	0.166	70.3
0.0938	246.6	404	5.80	0.0789	0.170	69.7
0.1216	341.7	375	5.43	0.1012	0.177	69.1
0.1485	451.4	344	5.02	0.1225	0.176	68.5
0.1567	487.1	335	4.90	0.1288	0.178	68.4
				Mittelwer	t: 0.171	

Tabelle 12g.  $t=60^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_B$	$L_B$	$L_{R(B)}$	$n_3$	K	$L_{Z(B)}$
0.0408	136.9	326	5.73	0.0339	0.195	56.9
0.0609	215.9	307	5.23	0.0504	0.195	55'5
0.0820	300.4	295	5.35	0.0677	0.193	55.1
0.0986	375.4	282	5.12	Ò·0810	0.194	54.8
0.1189	475.8	267	4.90	0.0970	0.196	54.5

Die ebenfalls von Perman gemessenen p-Werte des Wassers sind mit erheblichen Fehlern behaftet und zeigen so große Streuungen, daß es fast unmöglich ist, sie durch einen Kurvenzug zu verbinden. Wegen der Unsicherheit der Messungen sehen wir davon ab. die  $p_{H_2O}$ -Werte als Grundlage von Berechnungen zu wählen. Immerhin aber folgt aus ihnen, daß auch die Dampfdrucke des Wassers nicht dem Raoultschen Gesetz gehorchen, sondern daß die p-Kurven merklich unterhalb der Raoultschen Geraden liegen  $^2$ ).

Versucht man die Dampfdruckkurven des Ammoniaks durch eine Reaktion zwischen den Komponenten im Verhältnis 1:1 zu deuten, und berechnet dementsprechend die  $L_R$ -Werte, so ergeben sich die in Spalte 4 wiedergegebenen Zahlen, aus denen dann die  $n_3$ - und K-Werte der Spalten 5 und 6 berechnet wurden.

<sup>2)</sup> Siehe hierzu: E. BAARS, Sammlung chemischer und technischer Vorlesungen 29 (1927) 283.

Die K-Werte sind nur angenähert konstant und zeigen einen deutlichen Gang in dem Sinne, daß sie mit steigendem Mischungsverhältnis zunehmen; die  $L_Z$ -Werte dagegen zeigen den umgekehrten Gang. Die K-Werte für die verschiedenen Temperaturen steigen mit wachsender Temperatur an, was ohne weiteres verständlich ist, weil die Bindungsintensität zwischen Ammoniak und Wasser mit steigender Temperatur abnimmt.

Der Verlauf der Dampfdruckkurven des Ammoniaks läßt sich also durch die Annahme einer monomolekularen Reaktion weitgehend, wenn auch nicht völlig befriedigend deuten. Der Gang der  $L_Z$ -Werte mit dem Mischungsverhältnis zeigt, daß bei diesem System auch Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte vorliegen, die man bei einem exakten Ansatz ebenfalls berücksichtigen müßte. Außerdem kommt noch folgendes in Frage: Aus dem Schmelzpunktsdiagramm<sup>1</sup>) des Systems folgt, daß außer einer Verbindung  $(H_2O+NH_3)$  noch eine zweite vorhanden ist, die der Zusammensetzung  $(H_2O+2\,NH_3)$ entspricht. Durch Annahme einer solchen zweiten Reaktion mit einer entsprechenden Massenwirkungskonstanten würde man ohne weiteres eine bessere Konstanz der K-Werte erreichen. Da aber einerseits die Messungen der p-Werte kaum eine hinreichende Genauigkeit besitzen dürften, um die Durchführung einer solchen Rechnung zu rechtfertigen und wir andererseits auch mit dem Einfluß der Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte rechnen müssen, sehen wir von der Durchführung einer solchen Berechnung ab.

M. Wrewsky <sup>2</sup>) hat die Lösungswärmen des gasförmigen Ammoniaks in Wasser gemessen und findet, daß sich seine Ergebnisse bis zu 10 Mol- <sup>0</sup>/<sub>0</sub> hinauf durch die Gleichung darstellen lassen:

$$Q_{\mathcal{M}} = x \cdot Q',$$

worin x den Molenbruch des Ammoniaks und Q' eine konstante Wärmetönung bedeutet. Für größere Molenbrüche sind die gefundenen Mischungswärmen kleiner als die nach dieser Gleichung berechneten. Die von Wrewsky für die Auflösung gasförmigen Ammoniaks in Wasser gemessenen Mischungswärmen setzen sich zusammen aus der Kondensationswärme  $\lambda$  des gasförmigen Ammoniaks und der Bildungswärme Q der Anlagerungsverbindung. Wenn wir annehmen, daß die

S. U. PICKERING, Chem. News, London 63 (1890) 147.
 M. WREWSKY,
 Dhysik. Chem. 112 (1924) 117.

Kondensationswärme vom Mischungsverhältnis unabhängig ist, so würden wir für die Mischungswärme den Ausdruck erhalten:

$$Q_M = n_2 \lambda + n_3 \cdot Q.$$

Der erste Teil dieser Gleichung entspricht der Überführung von  $n_2$ -Molen gasförmigen Ammoniaks in den flüssigen Zustand, der zweite Teil der Bildung von  $n_3$ -Molen der Anlagerungsverbindung. Solange  $n_2 \approx n_3$ , d. h. im Bereich kleiner Molenbrüche, entspricht dieser Ausdruck dem von Wrewsky angenommenen, sofern wir

$$Q' = \lambda + Q$$

setzen. Leider ist weder die Kondensations- noch die Bildungswärme für sich allein meßbar. Wrewsky berechnet aus seinen Messungen für 3° C  $Q'=8\,500$  cal. Die Kondensationswärme des Ammoniaks zu reinem flüssigem Ammoniak beträgt bei  $-33.5^{\circ}$  C  $5\,640$  cal. Die Wärmetönung, die der Kondensationswärme des gasförmigen Ammoniaks in der wässerigen Lösung entspricht, wird wahrscheinlich kleiner sein, doch läßt sich kaum angeben um welchen Betrag. Man hat also zu schließen, daß die Bildungswärme Q der Anlagerungsverbindung größer als  $8\,500-5\,640=2\,860$  cal sein müßte. Berechnet man andererseits aus den K-Werten für die verschiedenen Temperaturen nach der VAN 'T Hoffschen Formel die Bildungswärme, so ergibt sich als Mittelwert aus den allerdings erheblich streuenden Einzelwerten  $Q=2\,750$ . Man erhält also auch hier eine angenäherte Übereinstimmung.

Abschließend kann man feststellen, daß sowohl die ganz erheblichen Lösungskräfte, wie der Verlauf der p-Kurven beider Komponenten, wie auch die mit zunehmender Temperatur abnehmenden Mischungswärmen sich nur durch eine Verbindungsbildung zwischen Wasser und Ammoniak deuten lassen.

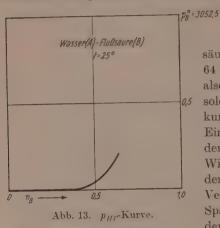
Wie weit die völlig quantitative Erfassung aller Eigenschaften dieses Systems noch die Berücksichtigung von Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte oder einer 2. Reaktion erfordert, müssen spätere Messungen zeigen.

### Wasser (A)-Flußsäure (B).

Die Dampfdrucke der Flußsäure über ihren Lösungen in Wasser sind bei 25° C bis hinauf zu 64'0°, von K. Fredenhagen und M.Wellmann¹) bestimmt worden. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 graphisch und in Tabelle 13 zahlenmäßig dargestellt. Die Dampfdrucke des

 $<sup>^{\</sup>rm 1})$  K. Fredenhagen und M. Wellmann, Z. physik. Chem. (A) 162 (1932) 459.

Wassers wurden leider nicht bestimmt. Es wurde jedoch festgestellt, daß Flußsäure in wässeriger Lösung bis zu mehrfacher Normalität ein normales Molekulargewicht ergibt, woraus man schließen kann, daß die Dampfdrucke des Wassers in dem Gebiet geringer Konzentrationen nur geringe Abweichungen von der RAOULTschen Geraden



zeigen und wahrscheinlich etwas darunter liegen.

Die Dampfdrucke der Flußsäure steigen im Bereich von 1 bis 64 Mol-% von 0.02 bis 700 mm, also um den Faktor 35000 an. Ein solcher Verlauf der Dampfdruckkurven ist aber nur durch den Eintritt einer Reaktion zwischen den Komponenten zu erklären. Wir haben die Berechnungen unter der Annahme einer Reaktion im Verhältnis 1:1 durchgeführt. In Spalte 3 sind zunächst die L-Werte der Flußsäure angegeben, die von

 $3^{\circ}37 \cdot 10^{5}$  bei etwa 1 Mol- $^{\circ}$ , bis 1 $^{\circ}27 \cdot 10^{3}$  bei 64 Mol- $^{\circ}$ , absinken. Die Flußsäure gehorcht also dem Verteilungssatz nicht. In Spalte 4 sind die  $L_{R^{+}}$  Werte der Flußsäure angegeben, die sich in dem angegebenen Intervall von 1250 auf 3. also um den Faktor 400 ändern. Der Sättigungsdruck der reinen Flußsäure bei 25°C wurde zu 3052'5 mm gesetzt 1).

Tabelle 1	3. Wasser	(A) — Flußsäure	(B).	$t=25^{\circ}$ C.
				YZ

$n_R$	$p_B$	$L_{\mathcal{B}}$	$L_{R(B)}$	$n_3$	K	$L_{Z(B)}$
	0.0243	3.37 · 105	1215	0.00898	0.0011	293
0.009	0 0	3.26	1076	0.01343	0.0012	290
0.014	0.0416	3.15	. 895	0.0178	0.0055	294
0.018	0.0665	0	701	0.0269	0.0036	298
0.052	0.1278	2.63	581	0.0356	0.0027	298
0.036	0.5043	2.06		0.0230	0.0018	299
0.023	0.3177	1.73	557	0.0873	0.0021	306
0.088	0.2232	1.66	527	0 00.00	0:0047	357
0.171	1.4645	1.27	356	0.1700	0:0029	391
0.252	4.7940	$6.83 \cdot 10^{4}$	175	0.5204	0 00-	336
0:330	11.06	3.36	100	0.3270	0.0047	343
0.406	24.23	1.89	55	0.4053	0.0056	
0.461	83:25	$6.7 \cdot 10^{3}$	18.2	0.4472	0.0021	364
0.637	700.2	1.25	3.0		graves#	-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Die Berechnung wurde nach Messungen der Dampfdruckkurve (K. Freden-Hagen, Z. anorg. allg. Chem. 210 (1933) 210) ausgeführt.

Berechnet man die  $L_Z$ -Werte der Flußsäure, so erhält man die in Spalte 7 angegebenen Zahlen, die trotz des großen Mischungsbereiches von 1 bis 64 Mol-", nur von 300 auf 400 ansteigen. Bei dieser geringen Änderung der zwischenmolekularen Krätte können also die Abweichungen von dem Raoultschen Gesetz und dem Verteilungssatz nur durch eine Reaktion zwischen den Komponenten bedingt sein. Die unter der Annahme einer monomolekularen Reaktion berechneten  $n_3$ - und K-Werte sind in den Spalten 5 und 6 wiedergegeben, letztere schwanken um den Mittelwert 0'0032 herum und zeigen eine merkliche Konstanz, worin wir wohl den Beweis erblicken können, daß die den Berechnungen zugrunde gelegte Annahme berechtigt ist. Die K-Werte selbst sind erheblich kleiner als die des Systems  $H_2O-NH_3$ , ein Zeichen dafür, daß die Bindungsintensität zwischen Flußsäure und Wasser erheblich größer ist als zwischen Wasser und Ammoniak.

Über die Mischungswärmen dieses Systems liegt nur eine Angabe von (GUNTZ<sup>1</sup>) vor, daß beim Vermischen von 1 Mol flüssiger Flußsäure mit 400 Molen Wasser eine Wärmemenge von 4560 cal entwickelt wird. Die Abhängigkeit der Mischungswärmen vom Mischungsverhältnis sind nicht bestimmt worden, so daß wir daraus keine Schlüsse ziehen können.

### Wasser (A) - Salzsäure (B).

Die p-Werte des Systems sind von M. Wrewsky²) bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In Tabelle 14 sind die Meßdaten für 19°95° C wiedergegeben und in Abb. 14 graphisch dargestellt. In dieser Abbildung ist auch die Grenzkurve eingezeichnet, die sich ergeben würde, wenn zwischen Wasser und Salzsäure eine Reaktion im Verhältnis 2:1 erfolgen würde oder mit anderen Worten, wenn jedes gebildete Ion ein Wasser binden würde. Man sieht, daß die  $p_{H_2O}$ -Kurve noch unterhalb dieser Grenzkurve liegt. Dies kann einerseits auf Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen sein, andererseits aber auch dadurch bedingt sein, daß noch mehr Wasser gebunden wird. Die Dampfdrucke der Salzsäure sind bei kleinen Konzentrationen sehr gering, steigen dann aber stark an, und zwar ebenfalls in einer Weise, die dem Anstieg einer Kurve entspricht, die sich bei einer Bindung von mehr als zwei Wasser durch 1 Mol Salz-

Guntz, C. f. Acad. Sci. Paris 96 (1883) 1659.
 M. Wrewsky, N. Sawaritzky und L. Scharloff, Z. physik. Chem. 112 (1924) 97.

säure ergeben würde. Während bei einer Reaktion im Verhältnis 2:1 der Anstieg der  $p_{Hel}$ -Kurve erst bei einem Molenbruch HCl=0.333 beginnen würde, zeigt die gemessene Dampfdruckkurve der Salzsäure schon bei erheblich kleineren Molenbrüchen einen Anstieg.

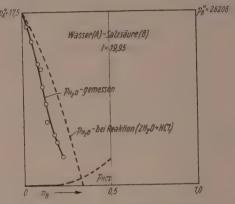


Abb. 14. — p<sub>HCl</sub>-Kurve gemessen.

Tabelle 14.  $t=19.95^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_A$	$p_B$
0.0253	16.05	-
0.0520	14.20	majde all parties
0.0860	12.2	0.1
0:0978	11.8	0.1
0.1116	10.0	0.3
0.1356	8.2	1.1
0.1413	7.65	1.5
0.1747	5.1	11.0
0.1950	4.3	34.2
0.2240	2.9	142.4
C MELAU		

Ebenso wie der Verlauf der Dampfdrucke deuten die großen Mischungswärmen<sup>1</sup>) auf den Eintritt von Reaktionen zwischen den Komponenten hin.

Das Sehmelzpunktsdiagramm²) dieses Systems zeigt drei Maxima, die den Verbindungen  $(H_2O+HCl)$ .  $(2H_2O+HCl)$  und  $(3H_2O+HCl)$  entsprechen würden.

Eine eingehende Besprechung dieses Systems sei einer späteren Arbeit vorbehalten.

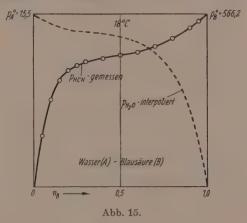
M. Wrewsky und N. Sawaritzky, Z. physik, Chem. 112 (1924) 90.

<sup>2)</sup> Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. 5, 137.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß alle starken Elektrolyte in wässerigen Lösungen ganz allgemein ähnliche Dampfdruckerniedrigungen bewirken, wie sie hier bei dem System  $H_2O-HCI$  besprochen wurden  $^1$ ).

### Wasser (A) - Blausäure (B).

Die Dampfdrucke des Systems sind von G. Bredig<sup>2</sup>) bei 18° C gemessen. Während die Messungen der Dampfdrucke der Blausäure mit großer Genauigkeit durchgeführt worden sind, kommt den Messungen der Dampfdrucke des Wassers, wie Bredig selbst angibt, eine weit geringere Genauigkeit zu, da sie aus der Differenz der



Gesamtdrucke und der  $p_{HCX}$ -Werte gewonnen wurden. Bredig gibt für die Dampfdrucke des Wassers in der Zusammenfassung Werte an, die unter bestimmten Voraussetzungen interpoliert sind. Diese Werte sind in Abb. 15 wiedergegeben, stellen aber somit nur einen möglichen Verlauf der wirklichen Dampfdruckkurve dar und sollen von uns nicht zu weiteren Berechnungen benutzt werden. Immerhin dürfte es aber nach dem ganzen Verlauf der Messungen unzweifelhaft sein, daß die p-Kurve des Wassers oberhalb der Raoultschen Geraden liegt. Das Gleiche gilt für die Dampfdrucke der Blausäure.

Aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven folgt, daß chemische Reaktionen zwischen den Komponenten nicht eintreten oder wenigstens

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> K. Fredenhagen, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 90. <sup>2)</sup> G. Bredig and M. Shirado, Z. Elektrochem. 33 (1927) 209 (siehe dort auch Dichtenfessungen).

Tabelle 15.  $t=18^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_A$ (ber.)	$p_B$	$L_B$
0.00	15.5		1
0.02	15.0	167	286
0.10	14.6	283:4	327
0.15	14.3	349.5	366
0.50	14.1	381.0	453
0.25	14.0	398.5	512
0.30	13.9	409'1	572
0.40	. 13.7	421.3	684
0.20	13.4	430.6	777
0.60	13.0	442.0	840
0.70	12.0	462.0	866
0.80	10.5	488.0	873
0.80	6.6	521.0	861
0.95	4.0	540.5	849
1.00	± 0	566.2	822

keine entscheidende Rolle spielen, da alsdann die Dampfdruckkurven unterhalb der Raoultschen Geraden liegen müßten. Der Verlauf der Dampfdruckkurven muß also wesentlich durch eine Änderung der zwischenmolekularen Kräfte, d. h. der Verdampfungswärmen bedingt sein. In der Spalte 4 sind die Gesamtverteilungszahlen der Blausäure wiedergegeben. Aus ihnen folgt, daß die Blausäure in reinem Wasser und ihren verdünnten Lösungen weniger löslich ist als in ihren konzentrierten Lösungen und in reiner Blausäure. Wenn man die Ursache hierfür auf die zwischenmolekularen Kräfte zurückführt, so würde folgen, daß die zwischenmolekularen Kräfte

$$(H_2O \longleftrightarrow HCN) < (HCN \longleftrightarrow HCN)$$

sind. Wenn dies der Fall ist, so müssen beim Vermischen der beiden Komponenten negative Mischungswärmen auftreten. Bussy und Buignet¹) geben an, daß beim Vermischen von 1 Mol HCN mit 1'5 Mol  $H_2O$  eine Temperaturerniedrigung von 9'75° eintritt. Da die spezifischen Wärmen des Systems nicht gemessen sind, ist eine genaue Berechnung nicht möglich. Die starke Temperaturerniedrigung bestätigt aber, daß erhebliche negative Mischungswärmen auftreten. Hieraus aber folgt, daß die Verdampfungswärme der Blausäure aus ihren Lösungen im Wasser geringer ist als aus der reinen Blausäure.

Wir haben nun berechnet, um wieviel die Verdampfungswärmen der Blausäure abnehmen müßten, um den Verlauf der Dampfdruckkurve der Blausäure zu erklären. Wenn das RAOULTsche Gesetz

<sup>1)</sup> BUSSY und BUIGNET, Ann. Chim. (4) 3 (1864) 245.

gelten würde, so müßte der Dampfdruck der Blausäure beim Molenbruch 0.5 gleich der Hälfte des Dampfdruckes der reinen Blausäure bei der Meßtemperatur, bei 18° also = 283'1 mm sein. Statt dessen wurden 430.6 mm gemessen, so daß der beobachtete Dampfdruck um 1475 mm größer ist als der nach RAOULT berechnete. Die Dampfdruckdifferenz müßte sich also durch eine Verringerung der Verdampfungswärme erklären lassen. Die Verdampfungswärme der reinen Blausäure beträgt 5190 cal/Mol. Wenn man für den Dampfdruck die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung zugrunde legt und annimmt, daß alle anderen Faktoren unverändert bleiben, so würde die Dampfdruckdifferenz von 1475 mm durch eine Erniedrigung der Verdampfungswärme um 135 cal gedeckt sein. Da aber bei der Vermischung auch Volumenänderungen auftreten, stellt diese Art der Berechnung nur eine angenäherte Überschlagsrechnung dar. Man sieht aber, daß die auftretenden Mischungswärmen von einer solchen Größenordnung sind, daß man in einer Verringerung der Verdampfungswärmen die Ursache der beobachteten negativen Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz sehen kann.

Nimmt man die interpolierten Dampfdrucke des Wassers als richtig an und berechnet in gleicher Weise beim Molenbruch 0°5 die Änderung der Verdampfungswärme des Wassers, so ergibt sich, daß eine Erniedrigung der Verdampfungswärme um 280 cal ausreichen würde, um zu erklären, daß bei  $n\!=\!0.5$  der gemessene Dampfdruck um 5°65 mm größer ist als der nach dem Raoultschen Gesetz zu 7°75 mm berechnete.

Es ist beabsichtigt, Messungen der Mischungswärmen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis durchzuführen und an diese nähere Berechnungen der p-Werte anzuschließen.

# Wasser (A)-Schwefeldioxyd (B).

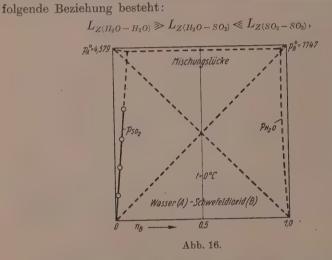
Die p-Werte des Schwefeldioxyds über wässerigen Lösungen sind bis nahe zur Sättigungsgrenze bei Atmosphärendruck und 0°C gemessen<sup>1</sup>). In Tabelle 16 sind die Meßdaten wiedergegeben, in Abb. 16 der Anstieg der p-Kurve graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Kurve weit oberhalb der Raoultschen Geraden liegt<sup>2</sup>). Was die Löslichkeit des Wassers in flüssigem Schwefeldioxyd anbetrifft, so verdanke ich Herrn Prof. G. Jander die Mitteilung, daß Wasser bei

T. K. SHERWOOD, Ind. Engng. Chem. 17 (1925) 745.
 Siehe hierzu auch: E. C. Maass und O. Maass, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 1352.

 $0^\circ$ bis zu etwa 3.5 Mol- $^\circ_0$ gelöst wird. Dies würde etwa der in Abb. 16 gestrichelt gezeichneten Kurve entsprechen.

Bei 0° C würden demnach zwei flüssige Phasen der folgenden Zusammensetzungen im Gleichgewicht sein:

 $(91.7\,\mathrm{Mol}\text{-}\%\,H_2O + 8.3\,\mathrm{Mol}\text{-}\%\,SO_2) \gtrsim (3.5\,\mathrm{Mol}\text{-}\%\,H_2O + 96.5\,\mathrm{Mol}\text{-}\%\,SO_2)$  und dazwischen eine Mischungslücke bestehen. Die Ursache für das Auftreten der Mischungslücke und den Verlauf der Dampfdruckkurven kann nur darin liegen, daß bezüglich der zwischenmolekularen Kräfte



daß also die Kräfte zwischen den Molekülen der beiden Komponenten sehr viel kleiner sind als zwischen den Molekülen der einzelnen Komponenten unter sich.

Tabelle 16.	$t=0^{\circ}$ C.
$n_B$	$p_B$
0.0028	23.3
0.0042	38.0
0.0062	69.0
0.0139	148
0.0206	228
0.0274	308
0.0402	474
0.0233	646

### Methylalkohol-Cyclohexan und Äthylalkohol (A)-Cyclohexan (B).

Methylalkohol und Cyclohexan zeigen bei Zimmertemperatur nur eine geringe gegenseitige Löslichkeit $^1$ ). Der Verlauf der p-Kurven dieses Systems muß also ein ähnlicher sein, wie bei dem eben besprochenen System Wasserstoff—Schwefeldioxyd.

Äthylalkohol und Cyclohexan sind bei Zimmertemperatur vollständig miteinander mischbar. Die Dampfdrucke dieses Systems sind von E. R. Washburn<sup>2</sup>) gemessen worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zahlenmäßig und in Abb. 17 graphisch dargestellt. In den Spalten 4 und 5 sind die Gesamtverteilungszahlen von Äthylalkohol und Cyclohexan wiedergegeben. Sie haben für beide Komponenten in

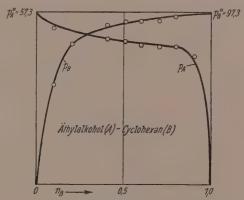


Abb. 17. Dampfdruckkurven bei 25°C.

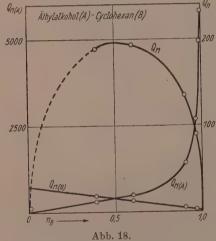
den reinen Ausgangsstoffen die größten Werte und nehmen mit dem Molenbruch der anderen Komponente ab; beide Komponenten sind also in sich selbst löslicher als in den Mischungen mit der anderen Komponente.

In den Spalten 6 und 7 sind die  $p/p^0$ -Werte wiedergegeben, die bei Gültigkeit des Raoultschen Gesetzes gleich dem zugehörigen Molenbruch sein müßten. Man findet statt dessen außerordentlich starke Abweichungen, wobei die Dampfdrucke beider Komponenten oberhalb der Raoultschen Geraden liegen. Weiter ist bemerkenswert, daß die beiden Dampfdruckkurven keinen entgegengesetzt symmetrischen Verlauf nehmen.

K. Fredenhagen, Z. physik. Chem. (B) 36 (1935) 328.
 E. R. Washburn und B. H. Handorf, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 442.

Tabelle 17.  $t=25^{\circ}$  C.

$n_B$	$p_A$	. PB	$L_{\underline{A}}$	$L_{B_{\perp}}$ .	$rac{p_A}{p_A^0}$	$p_B \over p_B^0$
0.0000 0.1008 0.2052 0.2902 0.4059 0.5017 0.5984 0.7013 0.7950 0.8970 1.0000	57·3 52·0 46·4 46·8 48·4 47·7 46·8 46·1 45·9 42·5	56'4 79'2 85'8 89'5 91'7 92'1 93'0 94'6 94'3 97'3	5·47 · 10³ 5·13 4·76 3·81 2·86 2·31 1·79 1·28 8·30 · 10² 4·45	2.96 · 10 <sup>2</sup> 4.36 5.74 7.66 9.27 1.10 · 10 <sup>3</sup> 1.28 1.42 1.61 1.74	1 0°908 0°810 0°817 0°845 0°832 0°817 0°805 0°801	0.580 0.814 0.882 0.920 0.942 0.947 0.956 0.972 0.969



 $Q_{M^{\bullet}},~Q_{M(A)^{\bullet}}$ und  $Q_{M(B)}\text{-}\mathrm{Kurven}$ bei 40° C.

Wenn die Ursache für die negativen Abweichungen von dem Raoultschen Gesetz in Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte liegen, müßten bei der Vermischung stark negative Mischungswärmen auftreten. Die Mischungswärmen dieses Systems sind von K. L. Wolf und H. Frahm<sup>1</sup>) gemessen. Die Meßdaten für 40° C sind in Abb. 18 graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Mischungswärmen in der Tat stark negativ sind und zudem unsymmetrisch verlaufen, was

besonders in den Kurven zum Ausdruck kommt, welche die auf 1 Mol jeder Komponente bezogenen Mischungswärmen darstellen²).

<sup>1)</sup> H. Frahm, Diss. Würzburg 1938. 2) K. L. Wolf und H. Frahm haben gezeigt, daß die bei der Auflösung von wenig Alkohol in viel Cyclohexan hervorgerufenen Mischungswärmen wesentlich auf einen Zerfall der assoziierten Alkoholmoleküle in Einfachmoleküle zurückzuführen ist und sie haben für diese Annahme auf anderem Wege eine Reihe von Bestätigungen gefunden, besonders durch die Bestimmung der Orientierungspolarisation und Raumbeanspruchung (H. Harms 1938). Eine vollständige Deutung des gesamten Verlaufes der Mischungswärmen ist bisher jedoch noch nicht möglich gewesen. Zusatz bei der Korrektur: Siehe hierzu die inzwischen neu erschienene Arbeit von H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 82.

Man sieht aber, daß zur Erklärung der bei diesem System auftretenden negativen Abweichungen von dem Raoultschen Gesetz wiederum verhältnismäßig geringe Abnahmen der Verdampfungswärmen der Komponenten genügen, die durch die eintretenden negativen Mischungswärmen voll gedeckt werden. Der Versuch einer genauen Berechnung der p-Kurven soll jedoch auf eine spätere Arbeit verschoben werden.

Es mag hier der Hinweis genügen, daß bei diesem System ebenso wie bei den Mischungen der anderen Alkohole mit Cyclohexan oder auch bei den Mischungen der Alkohole mit Benzol sowohl der Verlauf der Dampfdruckkurven wie auch die eintretenden Mischungswärmen im wesentlichen durch Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte bedingt sind.

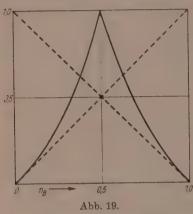
# Die Dampfdruckerniedrigungen und die Molekulargewichtsbestimmungen.

Das große Interesse, das man seit etwa 50 Jahren der Bestimmung der Dampfdruckerniedrigungen entgegenbringt, liegt darin begründet, daß man aus ihnen nach dem Raoultschen Gesetz die Molekulargewichte des gelösten Stoffes bestimmen kann. Man fand, daß die Methode um so einwandfreiere Resultate lieferte, je verdünnter die Lösungen waren. In konzentrierteren Lösungen ergaben sich merkliche Abweichungen, die man jedoch, da es trotz vielfacher Bemühungen nicht gelang, sie näher zu erfassen, als Abweichungen von den Gasgesetzen beiseite schob. Aus der Tatsache, daß die Bestimmung der Molekulargewichte durch Dampfdruckerniedrigungen im Gebiet großer Verdünnung in einer großen Anzahl von Fällen zu einwandfreien Ergebnissen führte, schloß man, daß die Ursache für die Dampfdruckerniedrigungen in allen Fällen die gleiche, nämlich die gegenseitige Verdünnung beider Komponenten sei. Wir wollen untersuchen, ob dieser Schluß berechtigt ist. In Abb. 19 sind die relativen Dampfdruckerniedrigungen eingezeichnet, die sich bei gegenseitiger Verdünnung und bei Eintritt einer monomolekularen Reaktion zwischen beiden Komponenten ergeben. Aus diesen Kurven und aus der Beziehung:

the aus der Beziehung:  $\frac{dp}{p^0} = 1 - \frac{p}{p^0}$ 

geht hervor, daß für die relativen Dampfdruckerniedrigungen das Gleiche gilt, was für die p  $p^{0}$ -Kurven schon diskutiert wurde. Für das Lösungsmittel sind beide Kurven bis zum Molenbruch  $n_{B}\!=\!0.1$ 

praktisch identisch, so daß die Dampfdruckerniedrigungen des Lösungsmittels kaum eine Entscheidung zulassen, auf welchem Wege die Dampfdruckerniedrigungen zustande kommen. Sobald wir aber die Dampfdruckerniedrigungen des gelösten Stoffes betrachten, kann man ohne weiteres erkennen, ob die Ursache der Dampfdruckerniedrigungen in der gegenseitigen Verdünnung oder in dem Eintritt



Relative Dampfdruckerniedrigungen.

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = n_B, \quad \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = n_A,$$

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_B}{n_A}, \quad \frac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = \frac{n_A}{n_B}.$$

einer chemischen Reaktion zwischen den Komponenten liegt, denn für den gelösten Stoff nehmen die beiden Kurven einen völlig verschiedenen Verlauf. In allen Fällen, in denen das Lösungsmittel dem RAOULTschen Gesetz zu gehorchen scheint, der gelöste Stoff aber extreme Abweichungen zeigt, lassen sich die Dampfdruckerniedrigungen nur durch eine chemische Reaktion zwischen den Komponenten deuten.

Wie schon erwähnt, ergeben die experimentellen Untersuchungen sehr vieler, besonders auch wässeriger Lösungen bei größeren Molenbrüchen erheb-

liche Abweichungen von dem Radultschen Gesetz. Verfolgt man die Abweichungen quantitativ, so zeigt sich, daß sie nicht nur in derselben Richtung liegen, in der die unter Annahme einer Reaktion zwischen den Komponenten errechneten p  $p^0$ -Kurven von der Radultschen Geraden abweichen, sondern daß man, wie vorstehend in einigen Fällen durchgerechnet wurde, aus der Größe der Abweichungen auf den Reaktionsmechanismus und den K-Wert der Reaktion schließen kann.

## Geschichtlicher Rückblick.

Die im vorstehenden ausgeführten Gedanken sind keineswegs neu. Bei der Zusammenstellung der Dampfdruckkurven binärer Gemische kam Wilh. Ostwald<sup>1</sup>) zu folgenden Ergebnissen: Systeme,

<sup>1)</sup> WILH. OSTWALD, Allgemeine Chemie II, 617.

welche dem Raoultschen Gesetz gehorchen, sind relativ selten, bei einem Teil der untersuchten Systeme sind die Abweichungen negativ, die Dampfdruckkurven liegen oberhalb der RAOULTschen Geraden, bei dem weitaus größten Teil sind die Abweichungen von den RAOULTschen Geraden positiv, die Dampfdrucke liegen unterhalb der RAOULTschen Geraden. W. OSTWALD äußerte die Ansicht, daß die in der Überzahl vorliegenden positiven Abweichungen dadurch bedingt seien, daß die Komponenten chemische Verbindungen miteinander eingehen. J. v. Zawidski<sup>1</sup>), der die Dampfdruckkurven einer großen Anzahl binärer Systeme einer sehr sorgfältigen Untersuchung unterzog, bestätigt die von Ostwald geäußerten Ansichten. Die Frage nach dem Zustandekommen der Abweichungen der Dampfdruckkurven von den Raoultschen Geraden wurde besonders eingehend von F. Dolezalek<sup>2</sup>) untersucht. Nach den von ihm entwickelten Anschauungen sollen nichtassoziierte, d. h. monomolekulare Flüssigkeiten, die zugleich gegeneinander chemisch indifferent sind, dem RAOULTschen Gesetz gehorchen. Assoziierte, gegeneinander indifferente Flüssigkeiten geben negative Abweichungen, die dadurch bedingt sind, daß die assoziierten Moleküle durch die Verdünnung aufgespalten werden. Flüssigkeitsgemische, deren Komponenten miteinander reagieren, geben positive Abweichungen, weil infolge der Verbindungsbildung eine Verminderung der Anzahl der freien Moleküle eintritt. Die Richtigkeit dieser Ansichten haben Dolezalek und seine Schüler durch eine große Anzahl quantitativer Messungen und Berechnungen zu beweisen versucht. G. C. SCHMIDT<sup>3</sup>), der die Dolezalekschen Ansätze einer eingehenden Kritik unterzogen und die vorliegenden Messungen durch umfangreiche Untersuchungen ergänzt hat, kommt zu dem Ergebnis, daß in der Dolezalekschen Theorie ein wahrer Kern enthalten sei, und daß sie in einer Reihe von Fällen zu vorzüglichen Übereinstimmungen führt. J. H. HILDE-BRAND 4) berichtet in seiner Monographie "Solubility of Non-Elektrolytes" in dem 6. Kapitel über die Arbeiten von Dolezalek mit folgenden Ausführungen: "Wenn die Moleküle A und B eines binären Gemisches befähigt sind, miteinander eine Verbindung AB zu bilden, so ist es offensichtlich, daß die Zahl ihrer freien Moleküle und damit auch ihre Entweichungstendenzen und ihre Dampfdrucke abnehmen

J. v. Zawidski, Z. physik. Chem. 35 (1900) 129.
 F. Dolezalek,
 Z. physik. Chem. 64 (1908) 727.
 G. C. Schmidt, Z. physik. Chem. 121 (1926) 238.
 J. H. Hildebrand. Solubility of Non-Electrolytes 1936, 107f.

müssen. Von der Affinität zwischen beiden Stoffen und somit von der Massenwirkungskonstanten hängt es ab, bis zu welchem Betrage die Vereinigung von A und B stattfindet. Dolezalek war der erste, der den Eintritt chemischer Reaktionen zur Grundlage von Berechnungen machte." H. Hildebrand hält somit die Dolezalekschen Ansätze — soweit sie den Eintritt chemischer Reaktionen betreffen —, für einwandfrei und gewissermaßen für selbstverständlich.

Im Laufe der Arbeit wurde ferner auf die Untersuchungen von Beckmann und Faust, MacLeod und Hirobe hingewiesen, die ebenfalls die Dolezalekschen Ansätze bestätigen. Trotzdem haben sich diese nicht durchzusetzen vermocht, sondern sind weitgehend in Vergessenheit geraten, so daß sie auch mir erst nachträglich bekannt wurden. Dies liegt wohl daran, daß Dolezalek es unterließ, sich mit der van 't Hoffschen Überdrucktheorie und den Planckschen Ansätzen auseinanderzusetzen und hierdurch der vertretenen Anschauung eine einwandfreie Basis zu geben.

Außerdem aber stand das Verhalten der wasserigen Lösungen im Vordergrund des Interesses und weder Dolezalek noch die anderen Autoren, welche sich mit diesen Fragen beschäftigten, haben gesehen, daß gerade die Dampfdruckkurven der überwiegenden Mehrzahl der wässerigen Lösungen, wie vorstehend schon an einigen Beispielen gezeigt, durch die Annahme von Reaktionen des Wassers mit dem gelösten Stoff zu erklären sind.

# Zusammenfassung.

Aus Anlaß einer Arbeit von H. Frahm und der privaten Diskussionen mit einer Reihe von Kollegen mußten die Grundlagen dieses neuen Aufbaues einer Theorie der Zweistoffsysteme in einigen Punkten ausführlicher begründet werden. Ein Austausch thermischer Energie zwischen den Molekülen beider Komponenten, wie ihn H. Frahm annimmt, kann keine Dampfdruckerniedrigungen zur Folge haben. Diese können vielmehr nur eintreten, wenn die Vermischung der beiden Komponenten von Vorgängen begleitet ist, die mit einer Abnahme der freien Energien der beiden Komponenten verbunden sind. Solche Vorgänge sind: Gegenseitige Verdünnung, chemische Reaktionen, Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte.

Wenn sich Volumen und Energie der Lösung additiv aus den Volumina und Energien der Komponenten zusammensetzen, handelt es sich um gegenseitige Verdünnung. Dieser bisher alle in theoretisch begründete Fall führt zu einer linearen Abhängigkeit der p-Kurven, der Dampfdruckerniedrigungen und der Verteilungen von den Molenbrüchen, d. h. in diesem Falle gilt sowohl das Raoultsche Gesetz wie der Verteilungssatz. Sobald Abweichungen von der Additivität vorliegen, wie es im allgemeinen der Fall ist, muß man diese auf die tatsächlich in dem Gemisch eintretenden physikalischen und chemischen Vorgänge zurückführen. Man erhält alsdann Funktionen, welche nicht nur von den Molenbrüchen, sondern auch von den Vorgängen abhängen, welche die Abweichungen von der Additivität bedingen, welche aber zugleich die eintretenden Volumänderungen und Mischungswärmen sowie den ganzen Verlauf der Dampfdruckkurven zu berechnen gestatten.

Für den Fall des Eintrittes einer monomolekularen Reaktion zwischen den Komponenten lassen sich diese Funktionen in Abhängigkeit vom Reaktionsmechanismus und den K-Werten berechnen:

$$egin{aligned} p_A &= rac{n_A - n_3}{1 - n_3} \cdot \mathrm{const}_A, & p_B &= rac{n_B - n_3}{1 - n_3} \cdot \mathrm{const}_B, \ & rac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = rac{n_B}{(1 - n_3)}, & rac{p_B^0 - p_B}{p_B^0} = rac{n_A}{(1 - n_3)}. \end{aligned}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichungen ist nicht auf verdünnte Lösungen beschränkt, sondern sie stellen die p-Kurven, die Verteilungen und Dampfdruckerniedrigungen in dem gesamten Mischungsbereich dar, wobei sie sich bei  $n \to 1$  dem bei Gültigkeit der Additivität vorhandenen geradlinigen Verlauf annähern. Die Gleichungen gestatten weiter die Berechnung der Mischungswärmen:  $Q_M = n_3 Q$ .

Für den Fall, daß bei der Vermischung Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte eintreten, ist es bisher nicht möglich, explizite Gleichungen aufzustellen, wohl aber läßt sich zeigen, was für einen Verlauf die p- und  $Q_M$ -Kurven nehmen müssen.

Mit den Gleichungen, welche die p-Kurven in Abhängigkeit von den Eigenschaften der reinen Ausgangsstoffe, ihren Molenbrüchen, den eintretenden chemischen Reaktionen und Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte darstellen, sind zugleich die Verteilungsund Dampfdruckerniedrigungsfunktionen gegeben. Diese beiden Funktionen sind keine voneinander unabhängige Gesetzmäßigkeiten, sondern nur andere und einander gleichwertige Formulierungen der durch die p-Kurven gegebenen Zusammenhänge. Mit dem Verlauf

der p-Kurven der einen Komponente ist überdies der der anderen gegeben, da beide durch die bei der Vermischung eintretenden Vorgänge bedingt sind.

Die Verteilungsfunktionen, welche einerseits von den zwischenmolekularen Kräften und andererseits von den chemischen Reaktionen zwischen den Komponenten abhängen, geben in den  $L_Z$ - und  $L_R$ -Werten Maße für die von diesen Kräften ausgeübten Lösungskräfte. Für die Gesamtverteilung L zwischen den beiden Phasen gilt die Beziehung:  $L = L_R \cdot L_Z$ .

An eingehender Besprechung des Verhaltens einer größeren Anzahl binärer Systeme wird die Gültigkeit dieser Ansätze geprüft und für den ganzen Mischungsbereich bestätigt.

Äthylenchlorid—Benzol.  $\Delta V$  und  $\Delta U$  sind angenähert 0. Vermischungsvorgang: gegenseitige Verdünnung. L-Werte vom Mischungsverhältnis unabhängig. Verteilungssatz und RAOULTsches Gesetz gültig.

Aceton -Chloroform.  $\varDelta V$  und  $\varDelta U \neq 0$ . Vermischungsvorgang: unvollständige Reaktion. L-Werte abhängig vom Mischungsverhältnis, ihr Gang aus den K-Werten einer monomolekularen Reaktion berechenbar. Aus den für verschiedene Temperaturen gemessenen p-Werten ergeben sich folgende  $K_t$ -Werte:

$$K_{28^{\circ}\!15}\!=\!0^{\circ}65 \qquad K_{40^{\circ}\!40}\!=\!0^{\circ}75 \qquad K_{55^{\circ}\!10}\!=\!0^{\circ}97.$$

Für die Mischungswärmen ergibt sich die Beziehung:

$$\Delta U = Q_M = n_3 \cdot Q$$
  $Q = 2525$  cal.

Äther-Chloroform.  $\Delta V$  und  $\Delta U \neq 0$ . Vermischungsvorgang: unvollständige Reaktion. Die K-Werte der Reaktion wurden sowohl aus p-Werten wie aus Mischungswärmen von verschiedenen Autoren berechnet. Aus Dampfdrucken:

$$K_{20}\!=\!0^\circ 34 \qquad K_{33^\circ 25}\!=\!0^\circ 42 \qquad K_{60}\!=\!1^\circ 00$$

aus Mischungswärmen:

$$K_{1977} = 0.41$$
  $K_{25} = 0.50$   $K_{391} = 0.69$ .

Wasser—Ammoniak.  $\Delta V$  und  $\Delta U \neq 0$ . Vermischungsvorgang: unvollständige Reaktion und eine geringe Änderung der zwischenmolekularen Kräfte. L-Werte lassen sich aus den K-Werten mit großer Annäherung jedoch nicht vollständig berechnen, weil sich wahrscheinlich geringe Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte

überlagern. Messungen der p-Werte liegen für sieben verschiedene Temperaturen vor, für die sich folgende  $K_t$ -Werte ergeben:

Die Mischungswärmen gasförmigen Ammoniaks mit flüssigem Wasser entsprechen der Beziehung:  $\Delta U = Q_M = n_2 \lambda + n_3 Q$ , worin  $\lambda$  die Kondensationswärme des gasförmigen Ammoniaks bedeutet. Setzt man  $\lambda = 5640$  cal, so erhält man für Q = 2860. Aus den K-Werten ergibt sich als Mittelwert Q = 2750.

Wasser-Flußsäure.  $\varDelta V$  und  $\varDelta U \neq 0$ . Vermischungsvorgang: unvollständige Reaktion. L-Werte sehr stark vom Mischungsverhältnis abhängig. Der Gang entspricht dem Eintritt einer monomolekularen Reaktion mit dem K-Werte  $K_{25} = 0.0032$ .

Wasser—Salzsäure. Sowohl der Gang der p-Werte wie der der Mischungswärmen läßt sich nur durch eine Reaktion zwischen den Komponenten deuten. Da aber zugleich eine elektrolytische Dissoziation vorliegt, sind die Berechnungen verwickelter und sollen in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Ein gänzlich anderes Verhalten als die eben besprochenen Systeme, zeigen die folgenden:

Wasser-Blausäure.  $\varDelta V$  und  $\varDelta U \neq 0$ . Vermischungsvorgang: gegenseitige Verdünnung und Änderung der zwischenmolekularen Kräfte. L vom Mischungsverhältnis abhängig. Mischungswärmen negativ, verursacht durch Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte, wobei

$$L_{Z(A \leftrightarrow A)} > L_{Z(A \leftrightarrow B)} < L_{Z(B \leftrightarrow B)}$$
.

Die p-Kurven liegen oberhalb der Raoultschen Geraden, die negativen Mischungswärmen decken diese Abweichungen.

Wasser—Schwefeldioxyd. Die p-Kurven liegen weit oberhalb der RAOULTschen Geraden. Für die zwischenmolekularen Kräfte gilt folgende Beziehung:

$$L_{Z(A \longleftrightarrow A)} \gg L_{Z(A \longleftrightarrow B)} \ll L_{Z(B \longleftrightarrow B)}$$
,

die Folge hiervon ist das Auftreten einer großen Mischungslücke.

Äthylalkohol—Cyclohexan.  $\Delta V$  und  $\Delta U \neq 0$ . Vermischungsvorgang: gegenseitige Verdünnung und Änderung der zwischenmolekularen Kräfte. Die p-Kurven liegen für beide Stoffe

378 K. Fredenhagen und E. Tramitz. Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. III.

oberhalb der Radultschen Geraden, sind aber stark unsymmetrisch. Einen ähnlichen unsymmetrischen Verlauf zeigen die Mischungswärmen.

Eine eingehende Besprechung wird in einer späteren Arbeit gegeben.

Nachdem in der ersten dieser Arbeiten der Nachweis geführt war, daß sich die Schmelzpunktsdiagramme der binären Metallgemische sowie der binären Gemische anorganischer und organischer Verbindungen nur auf Grund der gegebenen Ansätze erklären lassen, wurde in dieser Arbeit der gleiche Nachweis für die Dampfdruckkurven der binären Systeme erbracht, wobei zugleich quantitative Berechnungen möglich waren, die das ganze Mischungsgebiet umfassen.

Greifswald, den 29. II. 1940. Institut für physikalische Chemie.

# Über die unterrichtsmäßige Behandlung der Gesetzmäßigkeiten ideal verdünnter Lösungen.

Von

Carl Wagner.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 29. 5. 40.)

Ausgehend vom Henryschen Verteilungssatz kann das Raoultsche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung sowie die van 'T Hoffsche Formel für den osmotischen Druck verdünnter Lösungen durch rein thermodynamische Überlegungen abgeleitet werden; die unterrichtsmäßige Behandlung dieser Ableitung wird besprochen.

Die Gesetzmäßigkeiten idealer Gase sowie ideal verdünnter Lösungen werden im physikalisch-chemischen Unterricht allgemein mit besonderem Gewicht behandelt, da viele praktisch wichtige Fälle hierdurch näherungsweise erfaßt werden und hierauf bessere Näherungen aufbauen. Bei Durchsicht von Lehrbüchern der physikalischen Chemie fällt auf, daß die Begründung der einzelnen Gesetzmäßigkeiten nicht immer befriedigend ist. Die Angaben über das Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels und über den osmotischen Druck werden vielfach nur durch Hinweise auf ideale Mischungen im gesamten Bereich sowie auf Analogien zwischen osmotischem Druck und Gasdruck plausibel gemacht. Durch eine derartige Behandlungsweise wird zweifellos eine unterrichtsmäßig wichtige Verknüpfung mit anderen Gesetzmäßigkeiten gleicher Form hergestellt. Dennoch ist zusätzlich eine tiefergehende Begründung wünschenswert. Dies geht mit besonderer Deutlichkeit aus den in den letzten Jahren von K. Fredenhagen 1) veröffentlichten Arbeiten hervor<sup>2</sup>).

Der methodische Weg für die unterrichtsmäßige Behandlung wird durch den Grundsatz bestimmt, daß möglichst an bereits bekannte und leicht faßliche Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten als Aus-

K. FREDENHAGEN, Z. Physik 87 (1933) 62; 88 (1934) 806. Physik Z. 36 (1935) 194, 321, 566. Z. ges. Naturw. 1 (1935) 278. Ann. Chem. 523 (1936) 30.
 Z. Elektrochem. 43 (1937) 28; 44 (1938) 206. Physik Z. 39 (1938) 317. Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 51. Atti del X. Congresso Internazionale di Chimica. Bd. 2, S. 242. Rom 1938.
 Ygl. hierzu auch E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 753.

gangspunkt anzuknüpfen ist, auch wenn die historische Entwicklung der einzelnen Gedankenreihen anders verlaufen ist.

Unter diesen Gesichtspunkten schlägt der Verfasser vor, den Henryschen Verteilungssatz als Ausgangspunkt zu wählen, wie z. B. auch Lord Rayleigh<sup>1</sup>) angegeben hat. Als Formulierung des Satzes von Henry sei gesetzt: "Über einer hinreichend verdünnten Lösung eines Stoffes 2 in einem flüssigen oder festen Lösungsmittel 1 ist der Gleichgewichtsdruck  $p_2$  des gelösten Stoffes 2 in der Gasphase proportional seiner Konzentration innerhalb der Lösung, sofern die Molekulargröße in der Lösung die gleiche wie in der Gasphase ist."

Der Henrysche Verteilungssatz kann zunächst an Hand einzelner Beispiele erläutert werden, kann aber keineswegs rein erfahrungsmäßig begründet werden, da für gewisse Systeme auch im Grenzfall verdünnter Lösungen keine Proportionalität zwischen Lösungskonzentration und Gleichgewichtsdruck der Gasphase gefunden wird (z. B. Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium, Nickel usw.). Als Gültigkeitsgrenze des Henryschen Satzes ist vielmehr ausdrücklich die Voraussetzung "gleicher Molekulargröße in Lösung und Gasphase" angegeben worden. Diese Forderung bedeutet, daß diejenige kinetische Einheit von Atomen, die in einem verdünnten Gas als Molekel bezeichnet wird, auch in der Lösung als Einheit auftritt. unter Umständen allerdings ergänzt durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekeln (Solvatation). Mit diesem Zusatz ist der Henrysche Satz keineswegs mehr Ausdruck reiner Erfahrungstatsachen, sondern basiert auf modellmäßigen und kinetischen Überlegungen, die unterrichtsmäßig in gleicher Weise wie bei der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes auszugestalten sind.

D. h. es ist anzusetzen. daß die Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes, die pro Zeiteinheit aus der Gasphase in die Lösung übergehen, nur proportional deren Konzentration in der Gasphase ist, während die Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes, die pro Zeiteinheit aus der Lösung in die Gasphase übergehen, lediglich proportional deren Konzentration in der Lösung ist. Für das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Lösung sind die Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion einander gleichzusetzen und damit ergibt sich unmittelbar der Henrysche Verteilungssatz. Es ist ersichtlich, daß die Proportionalität zwischen Übergangsgeschwindigkeit und Konzen-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) LORD RAYLEIGH, Nature 55 (1896-97) 253. Vgl. ferner K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 2. Aufl. 2. Bd., S. 766ff. Stuttgart 1928.

tration nur dann angesetzt werden kann, wenn Wechselwirkungen zwischen je zwei Molekülen des gelösten Stoffes außer Betracht bleiben können, d. h. also im Falle hinreichend verdünnter Lösungen und im Falle idealen Verhaltens der Gasphase. Jedoch sind beliebige energetische Wechselwirkungen zwischen Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes (z. B. Solvatationserscheinungen) ohne Einfluß auf die Proportionalität zwischen Konzentration und Übergangsgeschwindigkeit und damit auch ohne Einfluß auf die Proportionalität zwischen Konzentration des gelösten Stoffes und Gleichgewichtsdruck in der Gasphase, wenn auch die Größe des Proportionalitätsfaktors (Verteilungskonstante) in bemerkenswerter Weise von der Größe der Wechselwirkungsenergie zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel abhängt.

Eine entsprechende einfache kinetische Ableitung der Gleichgewichtsbedingung für die Moleküle des Lösungsmittels ist nicht möglich, wenn beliebige energetische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes in Betracht gezogen werden. Wohl aber ermöglicht der Henrysche Verteilungssatz eine Ableitung der übrigen Lösungsgesetze durch rein thermodynamische Überlegungen, ohne daß irgendwelche Analogien oder modellmäßige Deutungen benötigt werden. Zunächst sei die Ableitung des Raoultschen Gesetzes der relativen Dampfdruckerniedrigung besprochen.

Für ein beliebiges (also auch nicht ideales) binäres Flüssigkeitsgemisch kann der Partialdruck  $p_1$  des Stoffes 1 als Funktion der Zusammensetzung in bekannter Weise mit Hilfe der DUHEM-MARGULESschen Differentialgleichung berechnet werden, wenn der Partialdruck  $p_2$  des Stoffes 2 als Funktion der Zusammensetzung gegeben ist und wenn der Dampfdruck  $p_1^0$  des reinen Stoffes 1 bekannt ist. Beschreiben wir die Zusammensetzung durch Angabe des Molenbruches  $x_2$  von Stoff 2, so gilt nach Duhem und Margules:

$$(1-x_2) \cdot \frac{d \ln p_1}{dx_2} + x_2 \cdot \frac{d \ln p_2}{dx_2} = 0. \tag{1}$$

Hieraus folgt allgemein durch Integration:

$$\int_{p_1^0}^{p_1} d\ln p_1 = -\int_{0}^{x_2} \frac{x_2}{1 - x_2} \cdot \frac{d\ln p_2}{dx_2} \cdot dx_2$$
 (2 a)

oder 
$$p_1 = p_1^0 \cdot \exp\left(-\int_0^{x_2} \frac{x_2}{1 - x_2} \cdot \frac{d \ln p_2}{dx_2} \cdot dx_2\right).$$
 (2b)

Soweit in einem gewissen Bereich von 0 bis  $x_2$  der Gleichgewichtsdruck  $p_2$  des gelösten Stoffes proportional dessen Konzentration  $x_2$  ist:

$$p_2 = \text{const} \cdot x_2, \tag{3}$$

ergibt sich durch Differentation:

$$x_2 \cdot \frac{d \ln p_2}{dx_2} = 1 \tag{4}$$

und weiter durch Einsetzen in Gleichung (2b):

$$p_1 = p_1^0 \cdot (1 - x_2). \tag{5a}$$

Eine einfache mathematische Umformung ergibt:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = x_2. {(5 b)}$$

Das ist aber nichts anderes als das bekannte Raoultsche Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung.

Die Anwendung der Duhem-Margulesschen Gleichung ergibt für den Kenner den kürzesten Weg, der jedoch für den physikalischemischen Unterricht nicht in Betracht gezogen werden kann, da die Voraussetzungen fehlen.

Ein Vorschlag für die unterrichtsmäßige Gestaltung soll nachfolgend entwickelt werden. Gegeben sei eine große Menge Lösung mit  $n_1$  Mol Stoff 1 als Lösungsmittel in großem Überschuß und mit  $n_2$  Mol Stoff 2 als gelöstem Stoff (d.h.  $n_2 \ll n_1$ ). Unter geringfügiger Abänderung von Gleichung (3) soll der Partialdruck  $p_2$  proportional dem Molzahlverhältnis  $n_2/n_1$  angenommen werden:

$$p_2 = \operatorname{const} \cdot \frac{n_2}{n_1}. \tag{6 a}$$

Aus dieser Lösung soll im Gedankenexperiment reversibel und isotherm eine gewisse Menge Stoff 1 im reinen Zustand abgetrennt werden. Die abzutrennende Menge  $\Delta n_1$  soll klein gegenüber der Gesamtmenge  $n_1$  sein:  $\Delta n_1 \ll n_1$ , (6b)

so daß die Konzentrationssteigerung von Stoff 2 durch diese Abtrennung praktisch bedeutungslos ist. Diese Abtrennung kann auf verschiedenen Wegen erfolgen.

- I. Destillation von Stoff 1 über die Gasphase.
- II. Destillation von Stoff 2 über die Gasphase.
- III. Bewegung eines Stempels gegenüber einer halbdurchlässigen Membran (Osmose).

Für diese Operation ist der Arbeitsaufwand bei reversibler und isothermer Ausführung zu berechnen. Die Arbeitsbeträge für verschiedene Wege sind einander gleich zu setzen. Daraus folgen ohne weiteres die gewünschten Ableitungen.

Für die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes mit Hilfe des VAN'T HOFFschen Gleichgewichtskastens sowie zur Berechnung der Affinität bzw. Reaktionsarbeit von Gasreaktionen wird folgender Hilfssatz benötigt, dessen Kenntnis im Unterricht bei Behandlung der Lösungsgesetze als bekannt vorausgesetzt werden kann. Gegeben seien zwei Vorratsbehälter a und b mit Gasgemischen verschiedener Zusammensetzung, jedoch gleicher Temperatur. Für einen gewissen Stoff i seien die Partialdrucke  $p_i^{(a)}$  und  $p_i^{(b)}$ . Die Überführung eines kleinen Bruchteiles des insgesamt vorhandenen Stoffes i von a nach b bei konstantem Volum der Vorratsbehälter kann in folgenden Stufen vollzogen werden: Entnahme von  $n_i$  Mol Stoff i aus dem Vorratsgefäß unter dem Partialdruck  $p_i^{(a)}$  mittels halbdurchlässiger Wand, alsdann Druckänderung der abgetrennten Stoffmenge  $n_i$  von  $p_i^{(a)}$  bis  $p_i^{(b)}$  und schließlich Hereinbringen von  $n_i$  Mol Stoff i in das Vorratsgefäß b mittels halbdurchlässiger Wand. Bei reversibler und isothermer Ausführung ergibt sich für den zuzuführenden Arbeitsbetrag A:

 $A = n_i \cdot R \, T \cdot \ln \frac{p_i^{(b)}}{p_i^{(a)}}.\tag{7}$ 

Die gleiche Formel gilt aber auch für die Stoffüberführung zwischen Flüssigkeitsgemischen und Lösungen, wobei die Partialdrucke  $p_i^{(a)}$  und  $p_i^{(b)}$  der koexistierenden Gasphasen in (7) einzusetzen sind.

Unter Benutzung von Formel (7) ergibt sich für die Abtrennung von Stoff 2 aus einem binären Flüssigkeitsgemisch auf den Wegen I, II und III:

Zu I: Bei reversibler und isothermer Ausführung der Destillation von  $An_1$  Mol Stoff 1 aus dem Zustand der Lösung in den Zustand des reinen Flüssigkeitszustandes von Stoff 1, ist der Arbeitsaufwand  $A^{(1)}$  durch die Arbeit für die Kompression des Dampfes vom Druck  $p_1$  zum Druck  $p_2$  gegeben und somit nach Formel (7) gleich:

$$A^{(1)} = \Delta n_1 \cdot RT \cdot \ln \frac{p_1^0}{p_1}. \tag{8}$$

Zu II: Zunächst wird eine Lösungsmenge mit  $\Delta n_1$  Mol Stoff 1 und der zugehörigen Menge  $\Delta n_2 = \Delta n_1 \cdot n_2/n_1$  an Stoff 2 durch mechanisches Unterteilen arbeitslos von der Hauptmenge der Lösung abgetrennt. Alsdann wird der Stoff 2 aus dem abgetrennten Teil in die Hauptmenge durch Destillation reversibel und isotherm überführt.

Während der Destillation nimmt die Konzentration an Stoff 2 im abgetrennten Lösungsteil dauernd ab und geht bis auf Null herunter, entsprechend also auch der Partialdruck, während Konzentration und Partialdruck  $p_2$  der aufnehmenden Lösung wegen der viel größeren Menge als konstant zu betrachten sind. Wir bezeichnen mit  $\varphi$  den Bruchteil der Menge an Stoff 2, der von der Anfangsmenge  $\Delta n_2$  in einem einzelnen Zeitpunkt der Destillation noch in der Lösungsmittelmenge  $\Delta n_1$  vorhanden ist. Nach Voraussetzung ist der jeweilige Partialdruck an Stoff 2 proportional dem Molverhältnis von Stoff 2 zu Stoff 1, also gleich  $q \cdot p_2$ . Die jeweils überdestillierte Menge  $dn_2$  ist durch das Produkt von  $\Delta n_2$  und der relativen Konzentrationsabnahme dq gegeben, d. h.  $dn_2 = \Delta n_2 \cdot (-d\varphi)$ . Insgesamt setzt sich somit die Destillation aus einer Reihe von differentiellen Schritten zusammen, deren Arbeitsaufwand dA nach Formel (7) durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

 $dA = dn_2 \cdot RT \ln \frac{p_2}{p_2 \cdot q}$   $= An_2 \cdot RT \ln q \cdot dq .$ (9)

Die Gesamtarbeit für die Abtrennung von  $An_1$  Mol im Zustand des reinen Lösungsmittels erfordert die Integration zwischen den Grenzen  $\varphi=1$  und  $\varphi=0$ .

$$A^{\mathrm{II}} = \int_{1}^{0} \Delta n_{2} \cdot R \, T \cdot \ln \varphi \cdot d\varphi. \tag{10}$$

Die unbestimmte Integration von  $\int \ln \varphi d\varphi$  mit Hilfe der Methode der partiellen Integration liefert den Ausdruck  $\varphi \cdot (\ln \varphi - 1)$ , dessen Richtigkeit leicht durch Differentation bewiesen werden kann. Bei Einsetzen der Grenzen ist zu beachten, daß  $\varphi \cdot \ln \varphi$  für  $\varphi = 0$  gegen Xull geht und wegfällt. Somit folgt für die Gesamtarbeit:

$$A^{\Pi} = \Delta n_2 \cdot RT. \tag{11}$$

Zu III: Die Abtrennung von  $\exists n_1$  Mol Stoff 1 im reinen Zustand ist ferner mit Hilfe einer Membran möglich, die lediglich für das Lösungsmittel Stoff 1 durchlässig ist (vgl. Abb. 1). Gleichgewicht zwischen den Teilsystemen auf beiden Seiten der Membran ist

Abb. 1. Abtrennung des reinen Lösungsmittels 1 (rechts) aus einer Lösung der Stoffe 1 und 2 (links) mit Hilfe einer halbdurchlässigen Membran M durch Bewegung der Stempel St' und St'' (Überdruck P auf Stempel St').

erfahrungsgemäß nur dann möglich, wenn das reine Lösungsmittel (Abb. 1 rechts) unter einem gewissen Überdruck P gegenüber der Lösung (Abb. 1 links) steht. Ohne Überdruck wandern die Molekeln des Stoffes 1 in Richtung des Konzentrationsgefälles aus dem Zustand des reinen Lösungsmittels in die Lösung. Bei Überschreitung des Gleichgewichtsdruckes wandern die Molekeln des Stoffes 1 gerade in der umgekehrten Richtung, d. h. im Sinne des Druckgefälles. Der Überdruck P im Gleichgewichtsfall wird definitionsgemäß als osmotischer Druck bezeichnet. Aus Abb. 1 ergibt sich weiterhin, daß zur Abtrennung des Volumens V als Lösungsmittel durch Bewegung des Stempels über der Lösung links möglich ist; die zugehörige Arbeit ist gleich:  $A^{(\mathrm{III})} = P \cdot \Delta V. \tag{12}$ 

Wenn auf den drei verschiedenen Wegen I, II und III gleiche Mengen von reinem Stoff 1 gewonnen werden, sind die entsprechenden Arbeitsleistungen für reversible und isotherme Ausführung einander gleich zu setzen. Speziell die Gleichsetzung von  $A^{(1)}$  und  $A^{(III)}$  wird auch bisher allgemein im Unterricht benutzt, um eine zwangsläufige Beziehung zwischen dem Raoultschen Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung und der Berechnung des osmotischen Druckes nach van 'T Hoff herzustellen. Abweichend von dem üblichen Verfahren ist die Betrachtung des Weges II. Somit folgt aus Gleichung (8) und (11):

 $\ln \frac{p_1^0}{p_1} = \frac{n_2}{n_1} \left( \text{soweit } p_2 \text{ proportional } \frac{n_2}{n_1} \right). \tag{13}$ 

Umformung und Reihenentwicklung der e-Potenz ergibt:

$$\frac{p_1}{p_1^0} = e^{-n_2/n_1} \cong 1 - \frac{n_2}{n_1} \tag{14}$$

oder 
$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = \frac{n_2}{n_1}$$
. (15)

Dieser Ausdruck ist im wesentlichen identisch mit der früher angegebenen Formel (5). Gewisse Unterschiede sind dadurch bedingt, daß für die hier angegebene Rechnung der Partialdruck des gelösten Stoffes 2 proportional dem Molzahlverhältnis  $n_2/n_1$  gesetzt wurde, um die formale Rechnung möglichst einfach zu gestalten. Hingegen wurde oben in Formel (4) Proportionalität mit dem Molenbruch  $x_2 = n_2 : (n_1 + n_2)$  angenommen. Für den hier allein diskutierten Grenzfall weitgehend verdünnter Lösungen (d. h.  $n_2 \ll 1$ ) ist dieser Unterschied ohne Belang.

Ferner folgt aus Gleichung (11) und (12):

$$\Delta n_2 \cdot RT = P \cdot \Delta V. \tag{16}$$

Wird aber allgemein die Molzahl des Stoffes 2 mit  $n_2$  und das zugehörige Volum der Lösung mit V bezeichnet, dann folgt unmittelbar die bekannte Form der osmotischen Zustandsgleichung in engster Analogie zur idealen Gasgleichung:

$$P \cdot V = n_2 \cdot RT. \tag{17}$$

Vorstehende Ableitungen erfordern mehr Gedankenarbeit als die bisherigen unterrichtsmäßigen Darstellungen. Dennoch erscheint eine derartige Ableitung zweckmäßig, da auch das Massenwirkungsgesetz nicht nur kinetisch plausibel gemacht wird, sondern außerdem auch mit Hilfe des VAN'T Hoffschen Gleichgewichtskastens als thermodynamisch notwendige Folgerung aus der idealen Gasgleichung abgeleitet wird.

Darmstadt, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

# Autorenregister von Band 46.

AYBAR siehe EUCKEN.

- CLUSIUS und WEIGAND, Die Schmelzkurven der Gase A, Kr, X,  $CH_4$ ,  $CH_3D$ ,  $CD_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ , COS und  $PH_3$  bis 200 Atm. Druck. Der Volumensprung beim Schmelzen 1.
- und Popp, Die Molwärmen, Schmelz- und Umwandlungswärmen der kondensierten Gase  $CD_4$  und  $CH_3\,D$  63.

DUNKEN, Über instabile Grenzflächenlösungen 38.

- siehe Wolf.

Eucken und Aybar, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VI. Schallabsorptions- und Dispersionsmessungen an CH<sub>4</sub>, COS und ihren Mischungen mit Zusatzgasen 195.

Fredenhagen und Tramitz, Der Aufbau einer Theorie der Lösungen. III. Die Besprechung der Dampfdruckkurven ausgewählter binärer Systeme in Zusammenhang mit den bei der Vermischung eintretenden Volumenänderungen und Mischungswärmen 313.

GABLER siehe WEYGAND.

HARMS, Über hochverdünnte Flüssigkeitsgemische 82.

HELLER siehe WAGNER.

JIRGENSONS siehe SCHULZ.

Kahovec und Kohlrausch, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 115: Rotationsisomerie VIII (Vinyl-, Acetyl- und Isopropenyl-, Allylderivate) 165.

Kempter und Mecke, Spektroskopische Bestimmung von Assoziationsgleichgewichten 229.

KLAPPROTH siehe WOLF.

KOHLRAUSCH siehe KAHOVEC.

LINKE, Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von Äthylenbromid und Äthylenchlorid 251.

 Über die Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes von o-Chlorphenol und die Dipolmomente von p-Chlorpehnol, o-Anisidin und der Phenylendiamine 261.

MECKE siehe KEMPTER.

MERKEL siehe WOLF.

Popp siehe Clusius.

Reitz, Studien zum Raman-Effekt. Mitteilung 116: Die neue Kristallpulverapparatur 181.

Schäfer, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VII. Theorie der Schalldispersion bei Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen 212.

Schulz, Die Trennung polymolekularer Gemische durch fraktionierte Fällung. (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. IX.) 137.

und Jirgensons, Die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht.
 (Über die Löslichkeit makromolekularer Stoffe. VIII.) 105.

Smits, Die Komplexität des Phosphorpentoxyds. III. Das Auftreten von zwei flüssigen Phasen 43.

TRAMITZ siehe FREDENHAGEN.

Ueberreiter, Die Ableitung des Begriffes "Flüssigkeit mit fixierter Struktur" aus einer Betrachtung über die Zergliederung der thermodynamischen Zustandsfunktion bei normalen und hochpolymeren Flüssigkeiten 157.

Wagner, Über die unterrichtsmäßige Behandlung der Gesetzmäßigkeiten ideal

verdünnter Lösungen 379.

 und Heller, Die Wanderungsgeschwindigkeit von Protonen im elektrischen Feld in der α-Phase des Systems Palladium – Wasserstoff 242.

WEIGAND siehe CLUSIUS.

Weygand und Gabler, Über die einfachsten kristallin flüssigen Substanzen. Ein Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten 270.

Wolf, Dunken und Merkel, Über Übermolekülbildung 287.

 und Klapproth, Über den Stefanschen Satz. Ein Beitrag zur Morphologie der Flüssigkeiten 276.

# An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

> Die Herausgeber und der Verlag der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1. Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2. Verlag: Akademische Verlagsgessellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8. Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.